GEZIELTE DARSTELLUNG UND STRUKTURUNTERSUCHUNGEN VON FERRACYCLOPROPANEN UND -PENTANEN ALS REAKTIVE ZWISCHENSTUFEN IN DER ORGANISCHEN SYNTHESE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Eckard Schauß
aus Saarbrücken

1984

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536524_0082

GEZIELTE DARSTELLUNG UND STRUKTURUNTERSUCHUNGEN VON FERRACYCLOPROPANEN UND -PENTANEN ALS REAKTIVE ZWISCHENSTUFEN IN DER ORGANISCHEN SYNTHESE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Eckard Schauß
aus Saarbrücken

1984

Tag der mündlichen Prüfung	26. November 1984
Dekan	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter der Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner
danke ich herzlich für das Thema dieser Arbeit,
für die großzügige Unterstützung und sein stetes Interesse.

Mein Dank gilt auch den technischen Angestellten des
Instituts für Anorganische Chemie, Frl. A. Kretlow,
Herrn G. Farag, Herrn W. Schober und Herrn H.-J. Wurmstich,
für spektroskopische und analytische Messungen.

Ferner danke ich Herrn Dipl.-Chem. H. A. Mayer für die
Aufnahme der zahlreichen Tieftemperatur-NMR-Messungen,
sowie Herrn Dr. W. Hiller und Herrn Dipl.-Chem. R. Fawzi
für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Seite

6. Insertion von SO_2 in die M-C-σ-Bindung des Ferracyclopentans $(OC)_3PPh_3\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH_2}$ . . . 40

6.1. Diskussion der IR- und NMR-Spektren 41

7. Synthese 2,3-funktionalisierter Butan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonate) 45

7.1. Darstellung und Eigenschaften der Bis(trifluormethansulfonate) $[F_3CSO_2OCH_2CR^1R^2-]_2$ (R^1,R^2 = D,D; CH_3,CH_3; H,Br), cyclo-$C_6H_{10}(CH_2OO_2SCF_3)_2$ und $[F_3CSO_2OCH_2C(CH_2)-]_2$ 46

7.2. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren . . 47

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Vorbemerkungen 51

1.1. Arbeitsmethodik 51

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 51

1.3. Bemerkungen zu den Analysen 52

1.4. Bemerkungen zu den Messungen 52

2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 3a, 5ax-az, 7a 53

2.1. Tetracarbonyl(η^2-ethen)eisen (3a) 53

2.2. Tetracarbonylferracyclopentan (5ax) 54

2.3. 1,1,1,1-Tetracarbonyl-3,3,4,4-tetradeuteroferracyclopentan (5ay) 54

2.4. 1,1,1,1-Tetracarbonyl-3,3,4,4-tetramethylferracyclopentan (5az) 54

2.5. 8,8,8,8-Tetracarbonyl-8-ferra-bicyclo[4.3.0]nonan (7a) 54

Seite

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 3b,c, 5bx,cx, 5by, 7b 55

3.1. fac-Tricarbonyl(η^2-ethen)(triphenylphosphan)-eisen (3b) 55

3.2. fac-Tricarbonyl(η^2-ethen)(trimethylphosphit)-eisen (3c) 55

3.3. mer-Tricarbonyl(triphenylphosphan)ferracyclopentan (5bx) 56

3.4. mer-Tricarbonyl(trimethylphosphit)ferracyclopentan (5cx) 56

3.5. mer-1,1,1-Tricarbonyl-3,3,4,4-tetradeutero-1-(triphenylphosphan)ferracyclopentan (5by) . . 56

3.6. mer-8,8,8-Tricarbonyl-8-triphenylphosphan-8-ferra-bicyclo[4.3.0]nonan (7b) 57

4. Umsetzung von 5ax mit CO 57

4.1. Nachweis von Cyclopentanon 57

4.2. Nachweis von Pentacarbonyleisen 57

5. Umsetzung von 5ax mit PPh_3 58

5.1. Nachweis von Cyclopentanon 58

5.2. Nachweis von $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$ 58

6. Nachweis der Zersetzungsprodukte von 5ax, 7a . . 58

6.1 Nachweis von cis- und trans-Buten aus 5ax . . . 59

6.2. Nachweis von C_8H_{14} aus 7a 59

7. Verhalten von 5bx gegenüber SO_2
mer-2,2,2-Tricarbonyl-(trans-S)-2-triphenyl-phosphan-2-thia-2-ferracyclohexan-S,S-dioxid (8) 59

8. Allgemeine Darstellung der Alkandiyl-bis(tri-fluormethansulfonate) 12a-c, 13 60

Seite

8.1. 2,2,3,3-Tetradeuterobutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (12a) 60

8.2. 2,2,3,3-Tetramethylbutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (12b) 61

8.3. 2,3-Dibrombutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (12c) 61

8.4. cis-1,2-Bis(trifluormethansulfonylmethyl)cyclohexan (13) 61

8.5. 2,3-Dimethylenbutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (14) 62

9. Röntgenstrukturanalysen von 3b und 5bx 62

LITERATURVERZEICHNIS 65

ZUSAMMENFASSUNG 75

E I N L E I T U N G

Die Knüpfung reaktiver Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen bei übergangsmetallinduzierten Prozessen in der technischen organischen Synthese steht seit geraumer Zeit im Mittelpunkt zahlreicher mechanistischer Untersuchungen[1-3]. Wenn auch heterogene Systeme vom Standpunkt der Produktabtrennung nach wie vor praktische Vorzüge bieten, so lassen sich aus diesen oft nur sehr schwer gleich gute Erkenntnisse über Reakionsmechanismen gewinnen wie aus homogenen. Darüber hinaus verlaufen typische homogen katalysierte Reaktionen, wie [2+2]-Cycloadditionen[4-7], Valenzisomerisierungen[8,9] oder Metathesereaktionen[10-13] generell bei tieferen Temperaturen und können vor allem gezielter variiert werden. Allgemein auftretende Teilschritte als Grundlage der meisten Katalysecyclen bilden die oxidative Addition[14,15], CO-Insertion (bzw. σ-Alkylwanderung)[16-18], C-C-Bindungsspaltung[19], β-H-Übertragung[20,21] oder die reduktive Eliminierung[22,23]. Trotz der Entdeckung zahlreicher, grundlegender Prinzipien in der metallorganischen Chemie sind so wichtige industrielle Verfahren wie die Kohleverflüssigung nach FISCHER-TROPSCH[24] oder die ZIEGLER-NATTA-Polymerisation[25,26] von Olefinen bis heute in ihrer Gesamtheit unverstanden. Gerade für die letztgenannte Synthese existieren weitläufig akzeptierte Mechanismusvorschläge[27-29], deren wirkliche oder potentielle Relevanz für die Katalyse ständig neuen Prüfungen unterliegt. So ergab sich aus halbempirischen Molekülorbitalberechnungen[30]

für diese Reaktion ein alternativer Mechanismus, der nicht die Insertion eines Olefins in die M-C-σ-Bindung als Schlüsselschritt beinhaltet, sondern eine Alkendimerisierung über Titanacyclopentan als reaktive Zwischenstufe. Insbesondere in neuerer Zeit konnten Metallacycloalkane[31-36] in zahlreichen, metallkatalysierten Cycloadditionen und -reversionen nachgewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht werden. Unter anderem wurde vor einigen Jahren gezeigt, daß Pentacarbonyleisen bei der zu Derivaten des Cyclopentanons führenden Olefin-Carbonylierung eine wichtige Rolle spielt[37-41]. Im Rahmen von Untersuchungen über die Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktion haben WEISSBERGER et al.[42,43] erstmals Tetracarbonylferracyclopropane und -pentane als reaktive Zwischenstufen vorgeschlagen. In einer theoretischen Analyse befaßten sich HOFFMANN et al.[44] mit der Ringschlußreaktion von $(\eta^2\text{-}C_2H_4)_2Fe(CO)_3$[45] zu $(OC)_4\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH_2}$. Titana-[31], Molybda-[33], Nickela-[9,46] und Palladacyclopentane[35] setzen sich mit Kohlenoxid ebenfalls zu Cyclopentanon um. Die Stammverbindung $(\eta^2\text{-}C_2H_4)Fe(CO)_4$ wurde zwar schon vor mehr als 20 Jahren von MURDOCH und WEISS[47] beschrieben, ihre Synthese ist jedoch bis heute mit langwierigen und mühevollen Operationen zur Abtrennung von $Fe(CO)_5$ verbunden[48,49]. KOERNER von GUSTORF et al.[50] und GREVELS et al.[51,52] gelang es, stabilere Ferracyclopropane und -pentane in substituierter Form abzufangen und nachzuweisen. In Berichten über geeignete Modellsubstanzen, an denen sich Eigenschaften und Reaktivität der bei katalytischen Prozessen auftretenden Zwischenstufen prüfen lassen, fällt jedoch auf, daß metallorganische Alkyl-

komplexe des Eisens zu den Raritäten gehören. Allerdings haben STONE et al.[53] und WILKINSON et al.[54] bereits 1961 das außerordentlich stabile Ferracyclopentan $(OC)_4\overline{FeCF_2CF_2CF_2CF_2}$ beschrieben.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand deshalb darin, ein neues, allgemein anwendbares Verfahren für die Darstellung der oben genannten reaktiven Spezies zu finden und vor allem deren chemisches und spektroskopisches Verhalten zu studieren. Die Grundlagen hierfür lieferten Untersuchungen von E. LINDNER et al. an Mangana-[55] und Rhenacycloalkanen[56,57], die durch den Einbau eines metallbenachbarten Donoratoms (Phosphor, Arsen) und eines Chalkogens (Sauerstoff, Schwefel) in das Ringgerüst eine genügend hohe Stabilität aufweisen, gleichzeitig aber wichtige charakteristische Eigenschaften eines Metallacycloaliphaten beibehalten. Das in diesen Arbeiten gefundene Syntheseverfahren hat sich bei der Darstellung metallorganischer Modellsubstanzen für die homogene Katalyse in hohem Maße bewährt und sollte nun auch die gezielte Darstellung von Ferracycloalkanen durch Übertragung der nukleophilen Eliminierungs-Cycloaddition[58] an α,ω-Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonaten) auf Carbonylferrate ermöglichen. Auf die besondere Bedeutung der Abgangsgruppe für den Ablauf dieser Reaktion wurde bereits in einer früheren Publikation[59] hingewiesen. In einem weiteren Teil der vorliegenden Abhandlung werden erstmals in 2,3-Stellung funktionalisierte Butan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonate) beschrieben, deren Synthese zu eingehenden Untersuchungen des chemischen und spektroskopischen Verhaltens der als Interme-

diate fungierenden Ferracycloalkane notwendig war.

Um das bei der Olefin-Carbonylierung als Zwischenstufe vorgeschlagene Tetracarbonylferracyclopentan auf seine diesbezügliche Funktion zu prüfen, wurde insbesondere dessen Verhalten gegenüber CO und PPh_3 untersucht. Eine weitere charakteristische Reaktionsweise der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung ist ihre Spaltung mit SO_2. Die Einschiebung von SO_2 stellt ein gut untersuchtes Beispiel für einen elektrophilen Angriff an der M-C-σ-Bindung dar[60-63]. Solche "Einschiebungsreaktionen" sind bei Organoeisen-Carbonylverbindungen bisher nur selten gelungen[64]. Günstigere Bedingungen hierfür ergeben sich durch die Synthese des hier erstmals beschriebenen, fünfgliedrigen Ferracycloalkans $(OC)_3PPh_3\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH_2}$.

Außerdem befassen sich die Untersuchungen mit der thermischen Belastbarkeit der Tetracarbonylferracycloalkane. Dabei sollte die Charakterisierung der Abbauprodukte Aufschluß über den möglichen Zerfallsmechanismus bieten. Aufgrund der Thermolabilität der oben genannten drei- bzw. fünfgliedrigen Heterocyclen war es von besonderem Interesse, diese in stabilisierter Form zu gewinnen, um sie einer Kristallstrukturuntersuchung zugänglich zu machen. Speziell die Strukturdaten des dreigliedrigen Systems sollten einen aufschlußreichen Einblick in die Bindungsverhältnisse liefern und die Frage nach der Beschreibung dieser Verbindung als Cycloaliphat oder Alken-Komplex beantworten[65-68].

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Ein neuartiges Verfahren zur Koordination von Ethylen an Carbonyleisen-Komplexe

Die Wechselwirkung kleiner, ungesättigter Moleküle mit Übergangsmetallen ist Ausgangspunkt zahlreicher chemischer Prozesse, wie Polymerisationen, Hydrierungen, Hydroformylierungsreaktionen oder Cyclisierungen[69,70]. Als geeignete, monomolekulare Modellsubstanzen für die bei diesen Reaktionen auftretenden reaktiven Zwischenstufen wurden etliche Übergangsmetall-Olefin-Komplexe erzeugt. Über den ersten metallorganischen Vertreter dieser Spezies berichtete ZEISE[71] bereits im Jahre 1827. Allerdings wurde es erst durch die Entwicklung neuerer, physikalischer Untersuchungsmethoden möglich, Aussagen über den Charakter der Metall-Olefin-Bindung zu treffen. Die damit verbundenen synthetischen, mechanistischen, strukturellen und theoretischen Arbeiten[65,66,72] beziehen sich immer wieder auf das bewährte DEWAR-CHATTsche Bindungsmodell[73,74], in dem Metall-Alken-Komplexe als π-Bindungssysteme beschrieben werden. Insbesondere fällt auf, daß auch bei der Synthese dieser Verbindungen stets das bereits vorgebildete Olefin als Ausgangsverbindung zur Anwendung kommt. Eine interessante präparative Variante bietet das Metallacyclopropan-Modell. Dieses setzt lediglich die Knüpfung zweier Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen voraus und nicht die Verwendung von Alkenen als

Ligandkomponente. Der Einsatz von starken Elektrophilen, wie Carbeniumkationen, schuf eine wesentliche Voraussetzung für ein neues, allgemein anwendbares Verfahren zur Synthese solcher "Metallacyclopropane". In ähnlicher Weise gelang auch die Darstellung isolobaler, heteroolefinischer Vertreter wie $\overline{MPPh_2CH_2}$ (M = Mo, W, Mn, Fe)[75,76] bzw. $\overline{MnPR_2S}$[77].

1.1. Darstellung und Eigenschaften eisenhaltiger Ethen-Komplexe

Bei der Hochdrucksynthese von $(OC)_4Fe(\eta^2\text{-}C_2H_4)$ (3a) aus $Fe_2(CO)_9$ mit C_2H_4 bildet sich auch $Fe(CO)_5$, das sich nur in langwierigen und mühevollen Operationen abtrennen läßt. Hierauf wird vor allem in neueren Arbeiten, die sich mit dem Photoelektronen-Spektrum von 3a befassen, immer wieder hingewiesen[48,49]. Eine wesentliche Erleichterung bringt die Übertragung der nukleophilen Eliminierungs-Cycloaddition[58] an α,ω-Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonaten)[59] auf Carbonylferrate.

$$[Fe(CO)_3L]^{2-} \xrightarrow[-\,2\,Y^-]{Y\text{-}[CH_2]_2\text{-}Y \quad (2)} (OC)_3Fe(L)\!\!\parallel \qquad (1)$$

1a-c

Y = CF_3SO_2O

3a-c

L	CO	PPh_3	$P(OCH_3)_3$
	a	b	c

Bei der Einwirkung von $[F_3CS(O)_2OCH_2-]_2$ (2) auf $[Fe(CO)_4]^{2-}$ (1a) bei -50 °C in Dimethylether gelingt die Gewinnung von farblosem 3a in reiner Form und sehr guten Ausbeuten. Spektroskopische Untersuchungen lieferten völlige Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten[78]. Die hellgelben, gegenüber 3a thermisch stabileren und weniger luftempfindlichen Verbindungen $(OC)_3PPh_3Fe(\eta^2-C_2H_4)$ (3b) und $(OC)_3P(OCH_3)_3Fe(\eta^2-C_2H_4)$ (3c) erhält man aus 2 und $[(OC)_3PPh_3Fe]^{2-}$ (1b) bzw. $[(OC)_3P(OCH_3)_3Fe]^{2-}$ (1c) bereits bei -30 °C in Ether. Der P-Ligand in der Koordinationssphäre des Eisens bewirkt eine nur mäßige Löslichkeit in unpolaren Solventien. Während 3b auch bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt, kann 3c in kristalliner Form nur bei tiefen Temperaturen erhalten werden. Beim Erwärmen des labilen dimeren Eisenkomplexes $Fe_2(CO)_6(\eta^2-C_2H_4)_2$[53] mit PPh_3 konnte 3b kürzlich IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von 3b (vgl. Abb. 1) bestätigt die auch vorhergesagte[65] äquatoriale Anordnung von Ethen, das von den aus den Atomen Fe, C(5), C(6) und Fe, C(2), C(3) gebildeten Ebenen mit einem Interplanarwinkel von 7,5° abweicht. Sieht man von Verzerrungen der äquatorialen Winkel ab, entspricht die Struktur weitgehend einer trigonalen Bipyramide (vgl. Tab. 1).

In Übereinstimmung mit der Formulierung der Ethen-Einheit als η^2-gebundene Gruppe beträgt der C-C-Abstand 140 pm[79]. Die Fe-P- und Fe-C-Bindungslängen befinden sich im Erwartungsbereich. Für die vier, vom Koordinationszentrum weggerichteten Ethen-H-Atome ergibt sich ein Interplanarwinkel

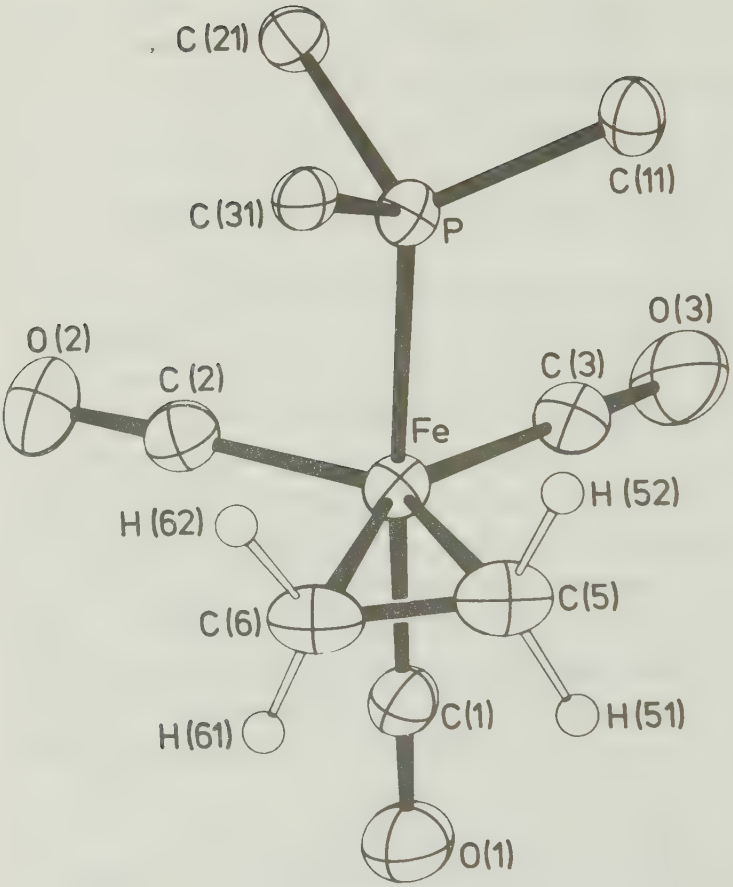


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 3b im Kristall. Zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen weggelassen.

Tab. 1. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von $(OC)_3PPh_3Fe(\eta^2\text{-}C_2H_4)$ (3b) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Fe-P	226.5(1)	C(1)-O(1)	116.4(4)
Fe-C(1)	175.9(3)	C(2)-O(2)	117.7(8)
Fe-C(2)	175.9(6)	C(3)-O(3)	116.5(7)
Fe-C(3)	176.3(6)	C(5)-C(6)	139.8(8)
Fe-C(5)	209.5(7)	C(5)-H(51)	109(4)
Fe-C(6)	210.2(7)	C(5)-H(52)	85(3)
P-C(11)	182.4(4)	C(6)-H(61)	99(3)
P-C(21)	183.5(7)	C(6)-H(62)	108(3)
P-C(31)	183.9(5)		
Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
P-Fe-C(1)	176.4(2)	C(2)-Fe-C(5)	137.9(3)
P-Fe-C(2)	89.2(1)	C(2)-Fe-C(6)	98.5(3)
P-Fe-C(3)	87.8(1)	C(3)-Fe-C(5)	110.7(3)
P-Fe-C(5)	89.5(1)	C(3)-Fe-C(6)	149.3(3)
P-Fe-C(6)	94.8(1)	C(5)-Fe-C(6)	38.9(2)
C(1)-Fe-C(2)	94.1(2)	Fe-P-C(11)	116.8(1)
C(1)-Fe-C(3)	89.6(2)	Fe-P-C(21)	113.8(1)
C(1)-Fe-C(5)	89.1(2)	Fe-P-C(31)	114.9(2)
C(1)-Fe-C(6)	86.1(2)	C(11)-P-C(21)	102.0(3)
C(2)-Fe-C(3)	112.2(3)	C(11)-P-C(31)	102.9(2)

Fortsetzung von Tab. 1.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(21)-P-C(31)	104.9(2)	Fe-C(6)-H(61)	103(3)
Fe-C(1)-O(1)	178.8(6)	Fe-C(6)-H(62)	108(3)
Fe-C(2)-O(2)	176.1(3)	C(6)-C(5)-H(51)	114(2)
Fe-C(3)-O(3)	174.2(4)	C(6)-C(5)-H(52)	122(3)
Fe-C(5)-C(6)	70.8(4)	C(5)-C(6)-H(61)	119(3)
Fe-C(6)-C(5)	70.3(4)	C(5)-C(6)-H(62)	118(2)
Fe-C(5)-H(51)	102(3)	H(51)-C(5)-H(52)	122(4)
Fe-C(5)-H(52)	111(5)	H(61)-C(6)-H(62)	121(3)

zwischen den Ausgleichsebenen C(5), C(6), H(52), H(62) und C(5), C(6), H(51), H(61) von 164°.

1.2. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren

In den Massenspektren von 3b,c erfolgt der Abbau, ausgehend vom Molekülpeak, in vier Schritten zu je 28 Masseneinheiten. In welcher Reihenfolge allerdings Ethen und CO eliminiert werden, läßt sich wegen ihrer gleichen Formelmassen nicht entscheiden.

Aufgrund der äquatorialen Position von Ethen in 3a (Punktgruppe C_{2v}) beobachtet man im IR-Spektrum vier Schwingungen der Rasse $2A_1 + B_1 + B_2$. In Übereinstimmung mit der Kristallstruktur von 3b zeigen die IR-Spektren von 3b,c die typische

Topologie einer facialen $Fe(CO)_3$-Anordnung (vgl. Abbn. 2 und 3). Die langwelligste CO-Absorption entspricht jeweils der zum P-Liganden trans-ständigen CO-Gruppe (vgl. Tab. 2).

Für die Koordination von Olefinen an Übergangsmetalle gibt es allgemein anerkannte Bindungsmodelle[73,74,80], die durch theoretische Berechnungen[81-85] gestützt sind. Untersuchungen über den Einfluß zusätzlicher Liganden im Komplex auf die Lage der ^1H- und ^{13}C-Signale des Olefins haben gezeigt, daß diese mit zunehmender Basizität eine größere π-Rückbindung zwischen Metall und Alken bedingen, womit eine stärkere Abschirmung der genannten Kerne verbunden ist[86,87].

Tab. 2. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von 3a-c (Lsg. in n-Hexan)

$(OC)_4Fe(\eta^2\text{-}C_2H_4)$ (3a)	2090 s-m
	2025 sch
	2010 sst
	1992 st
$(OC)_3PPh_3Fe(\eta^2\text{-}C_2H_4)$ (3b)	2024 sst
	1965 st
	1935 sst
$(OC)_3P(OCH_3)_3Fe(\eta^2\text{-}C_2H_4)$ (3c)	2034 st
	1974 st
	1941 sst

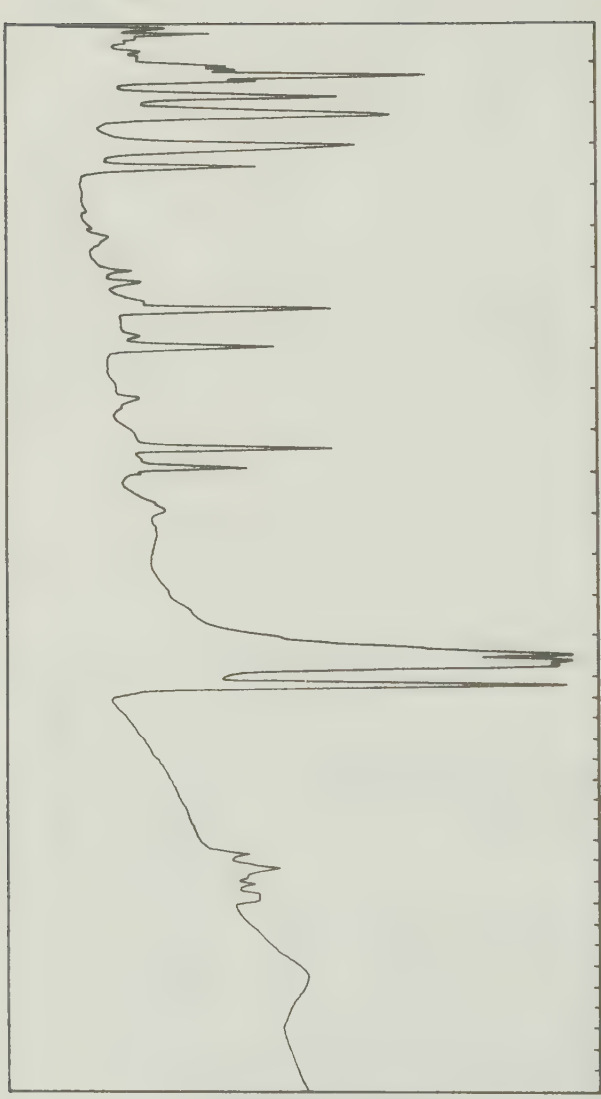


Abb. 2. IR-Spektrum (in KBr) von $(OC)_3PPh_3Fe(\eta^2\text{-}C_2H_4)$ (3b) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

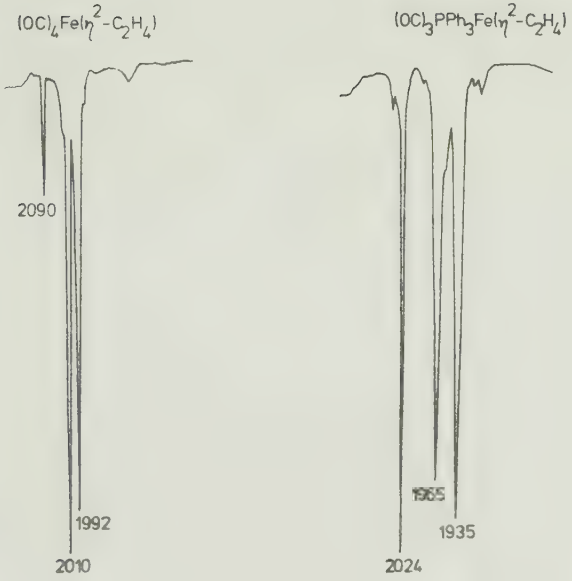


Abb. 3. IR-Spektren (in n-Hexan) der η^2-Alken-Komplexe 3a,b im Bereich von 1800 - 2200 cm^{-1}

$P(OCH_3)_3$ ist nicht nur ein besserer σ-Donator als PPh_3, sondern besitzt auch ausgeprägtere π-Akzeptoreigenschaften[88]. Vergleicht man die NMR-Spektren von 3b,c, so findet man beim Austausch von PPh_3 gegen $P(OCH_3)_3$ eine geringfügige Hoch- bzw. Tieffeldverschiebung der ^{13}C- bzw. ^1H-NMR-Signale (vgl. Tab. 3).

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Signalen der $P(OCH_3)_3$- und Ethen-^{13}C-Kerne ermöglicht das ^1H-gekoppelte ^{13}C-NMR-Spektrum von 3c. Man erhält ein gut aufgelöstes

Tab. 3. ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (in $CDCl_3$, T = 243 K) von $\underline{\underline{3a}}$[78]-$\underline{c}$ (Chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten J [Hz])

	^{1}H-NMR			$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR		
$\underline{\underline{3a}}$	2.48 (s)		FeC_2H_4	35.30 (s)		FeC_2H_4
				212.10 (s)		$Fe(CO)_4$
$\underline{\underline{3b}}$	1.88 (d)	$^{3}J_{HP}$ = 6.5	FeC_2H_4	37.42 (s)		FeC_2H_4
	7.4 - 7.5 (m)		$P(C_6H_5)_3$	216.29 (s)		$Fe(CO)_2$ (cis)
				216.64 (s)		PFeCO (trans)
$\underline{\underline{3c}}$	2.21 (d)	$^{3}J_{HP}$ = 6.2	FeC_2H_4	34.42 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 4.7	FeC_2H_4
	3.64 (d)	$^{3}J_{HP}$ = 11.6	$P(OCH_3)_3$	51.82 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 4.8	$P(OCH_3)_3$
				214.88 (s)		$Fe(CO)_2$ (cis)
				215.29 (s)		PFeCO (trans)

Quartett ($^1J_{CH}$ = 147.8 Hz für OCH_3) und Triplett ($^1J_{CH}$ = 160 Hz für C_2H_4), die durch ^{31}P-Kopplung noch in Dubletts aufgespalten sind (vgl. Abb. 4).

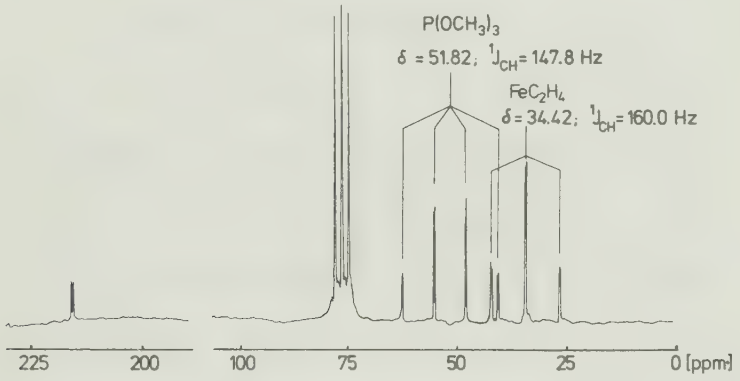


Abb. 4. ^1H-gekoppeltes ^{13}C-NMR-Spektrum von $(OC)_3P(OCH_3)_3Fe(\eta^2\text{-}C_2H_4)$ ($\underline{3}\underline{c}$) (in $CDCl_3$, T = 243 K)

2. Darstellung und Eigenschaften neuartiger Metallacyclopentane des Eisens

In neuerer Zeit gewinnen Metallacycloalkane als reaktive Zwischenstufen in der homogenen und heterogenen Katalyse zunehmendes Interesse[2]. Besondere Aufmerksamkeit wurde vor allem der Synthese stabilerer, fünfgliedriger Metallhetero-

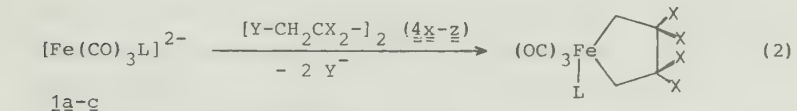
cyclen gewidmet, da diese als Modellsubstanzen zur Untersuchung von Katalysemechanismen bestens geeignet sind[31-36]. Bisher sind Metallacycloalkane hauptsächlich von Nebengruppen-NE-Metallen (Nichteisen-Elemente) beschrieben. Für ihren präparativen Zugang eignen sich vor allem die anionische Alkylierung mit Di-Grignard bzw. Di-Lithiumorganylen[8,31,33-36,52,89-102], die Cyclometallierung[103-106] und die oxidative Addition[14,15].

Die gezielte Synthese tatsächlich auftretender Intermediate läßt sich jedoch mit diesen Methoden nur in sehr geringem Umfang verwirklichen. Bereits in früheren Arbeiten gelang durch Modifikation der von KLEIN beschriebenen kationischen Alkylierung[107] die Erzeugung mangan- und rheniumhaltiger Cycloaliphaten unterschiedlicher Ringgröße[55-59]. Wegen der zu erwartenden Thermolabilität der Tetracarbonylferracyclopentane und den damit notwendigen, niedrigen Synthesetemperaturen sind auch Abgangsgruppen mit guten solvolytischen Eigenschaften erforderlich. Sie müssen den α,ω-ständigen C-Atomen eine hohe Elektrophilie verleihen und dürfen keine Spaltung der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung bewirken. Diese Voraussetzungen werden von der Trifluormethansulfonatgruppe in hohem Maße erfüllt[108-111].

2.1. Nukleophile Eliminierungs-Cycloaddition an Butan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonaten) mit den Carbonylferraten $[Fe(CO)_3L]^{2-}$

Auf ebenso bequeme Weise wie 3a läßt sich farbloses, in

unpolaren Solventien äußerst leicht lösliches Ferracyclopentan 5ax, das wegen seiner hohen Flüchtigkeit die Verwendung von Dimethylether als Reaktionsmedium erfordert, durch Umsetzung von 1a mit 4x abfangen. Eine erhebliche Stabilisierung des Ferracyclopentanringes bewirkt der Einbau eines Phosphan-Liganden in trans-Stellung zu einem Ring-C-Atom. Dies zeigt sich vor allem bei den hellgelben bzw. farblosen, in unpolaren Mitteln nicht mehr so leicht löslichen Verbindungen 5bx,cx, die man ähnlich wie 3b,c aus 1b,c und 4x erhält. 1c zeigt eine geringere Nukleophilie als 1b, so daß 5cx in merklich geringerer Ausbeute als 5bx anfällt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu keiner Verbesserung.



(2)

5ax-cx, 5ay,by, 5az

L	CO	PPh_3	$P(OCH_3)_3$
	a	b	c

X	H	D	CH_3
	x	y	z

Aus der Röntgenstrukturanalyse von 5bx läßt sich für das Fe-Atom eine verzerrt oktaedrische Umgebung entnehmen, in der die axialen CO-Liganden mit einem Winkel von 162° zum Fünfring hin abgeknickt sind (vgl. Tab. 4). Obwohl der Abstand Fe-C(8) wegen des trans-ständigen Phosphan-Liganden

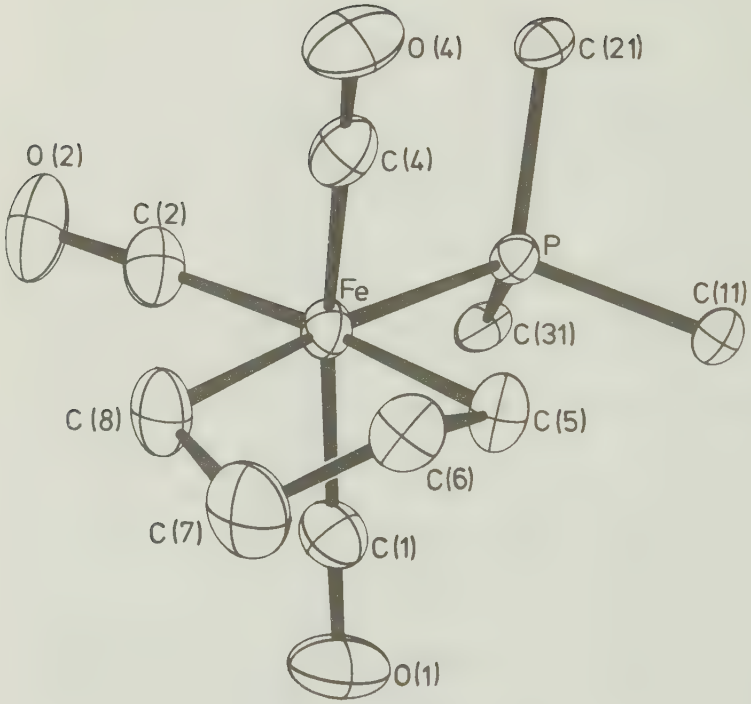
Tab. 4. Bindungslängen [pm] und Winkel [°] von $(OC)_3PPh_3Fe\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$ ($\underline{5}\underline{b}\underline{x}$) (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Fe-P	224.4(1)	C(1)-O(1)	114.5(4)
Fe-C(1)	180.4(3)	C(2)-O(2)	114.5(4)
Fe-C(2)	178.6(4)	C(4)-O(4)	114.9(4)
Fe-C(4)	181.5(4)	C(5)-C(6)	153.9(11)
Fe-C(5)	214.1(4)	C(5)-C(6')	154(2)
Fe-C(8)	210.7(4)	C(6)-C(7)	151(2)
P-C(11)	182.6(3)	C(6')-C(7')	153(3)
P-C(21)	184.5(3)	C(7)-C(8)	149.5(10)
P-C(31)	186.5(3)	C(7')-C(8)	157(2)
Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
P-Fe-C(1)	92.2(1)	C(2)-Fe-C(5)	168.1(2)
P-Fe-C(2)	97.6(1)	C(2)-Fe-C(8)	85.9(2)
P-Fe-C(4)	95.6(1)	C(4)-Fe-C(5)	80.9(2)
P-Fe-C(5)	94.1(1)	C(4)-Fe-C(8)	86.7(2)
P-Fe-C(8)	175.5(1)	C(5)-Fe-C(8)	82.5(2)
C(1)-Fe-C(2)	98.8(2)	Fe-P-C(11)	114.6(1)
C(1)-Fe-C(4)	162.0(2)	Fe-P-C(21)	117.0(1)
C(1)-Fe-C(5)	82.4(2)	Fe-P-C(31)	116.6(1)
C(1)-Fe-C(8)	84.5(2)	C(11)-P-C(21)	104.3(1)
C(2)-Fe-C(4)	96.2(2)	C(11)-P-C(31)	101.7(1)

Fortsetzung von Tab. 4.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(21)-P-C(31)	100.4(1)	Fe-C(8)-C(7)	109.4(4)
Fe-C(1)-O(1)	176.9(3)	Fe-C(8)-C(7')	107.2(8)
Fe-C(2)-O(2)	174.3(3)	C(5)-C(6)-C(7)	108(1)
Fe-C(4)-O(4)	177.2(3)	C(5)-C(6')-C(7')	105(2)
Fe-C(5)-C(6)	106.9(4)	C(6)-C(7)-C(8)	109(1)
Fe-C(5)-C(6')	107.8(5)	C(6')-C(7')-C(8)	105(2)

geringfügig verkürzt ist, befindet er sich zusammen mit Fe-C(5) noch im Einfachbindungsbereich[95]. In der Literatur sind mehrere fünfgliedrige Metallacyclen des allgemeinen Typs $\overline{M\text{-}E\text{-}C\text{-}C\text{-}E}$ (M = Übergangsmetall; E = P, As, C) beschrieben, deren β-Kohlenstoff-Atome wegen Konformations-Chiralität Fehlordnung aufweisen[33,36,112,113]. Ohne ihre Berücksichtigung werden zu kurze C-C-Distanzen erhalten. Versuche einer Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1 führten zu keiner Verbesserung des Strukturmodells. Die Fehlordnung ließ sich durch Einführung von Split-Positionen bestätigen, welche zu einer Einfachbindung zwischen den Atomen C(6), C(7) bzw. C(6'), C(7') führen. $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{bx}}$ besitzt Twist-Konformation, in der die fehlgeordneten Atome C(6), C(7), C(6') und C(7') von der Ebene Fe-C(5)-C(8) 42, 30, 39 bzw. 45 pm entfernt sind. Die enantiomeren Molekülformen von $\underline{\underline{5}}\underline{\underline{bx}}$ treten in statistischer Verteilung im Kristall auf (vgl. Abb. 5).


O (4)
C (21)
O (2)
C (4)
C (2)
P
Fe
C(11)
C(31)
C (8)
C (5)
C(6)
C (7)
C (1)
O(1)

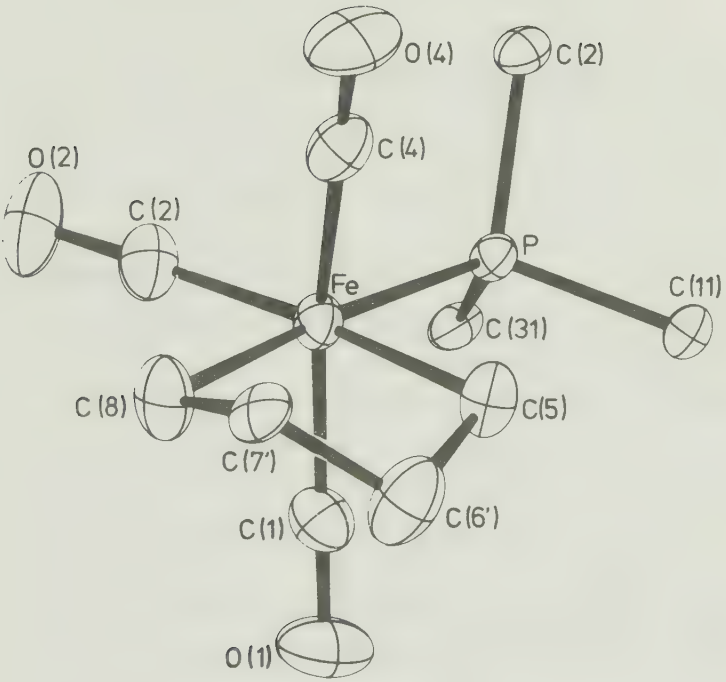


Abb. 5. ORTEP-Darstellungen der in statistischer Verteilung auftretenden Enantiomeren im Kristall von 5bx. Zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen weggelassen.

2.2. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren

Die Thermolabilität von 5ax verhindert die Anfertigung eines Massenspektrums, da sich bei der Aufnahme infolge von Zersetzung stets auch $Fe_3(CO)_{12}$ bildet. Die Zusammensetzung von 5cx ergibt sich eindeutig aus dem Massenspektrum. Ausgehend vom intensitätsschwachen Molekülpeak erfolgt der Abbau in fünf Schritten zu je 28 Masseneinheiten. Da das organische Ringgerüst offensichtlich in zwei Ethen-Einheiten fragmentiert, läßt sich die Reihenfolge der Eliminierung aufgrund gleicher Formelmassen nicht angeben. Wegen der gegenüber 5cx verminderten Flüchtigkeit von 5bx tritt nur im Felddesorptions-Massenspektrum ein Molekülpeak auf.

Die cis-ständigen, terminalen CO-Gruppen verursachen im IR-Spektrum von 5ax vier gut aufgelöste, scharfe Absorptionen (vgl. Abb. 6), welche durch das Fehlen elektronenziehender, stabilisierender Substituenten in α-Position des Rings gegenüber den CO-Valenzschwingungen bereits beschriebener Systeme[50] langwellig verschoben sind (vgl. Tab. 5). Aus dem Muster der IR-Spektren von 5bx,cx läßt sich im 5µm-Bereich eine, für 5bx auch kristallographisch bestätigte, meridionale Anordnung der CO-Liganden entnehmen (vgl. Abb. 7).

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 5ax-cx (80 MHz) treten nur Multiplettstrukturen auf, da das zur CH_2-Gruppe isolobale $[Fe(CO)_3L]$-Fragment nur einen geringen elektronischen Einfluß auf die Methylen-Protonen ausübt (vgl. Tab. 6). Von 5ax wurde ein Hochfeld-^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz) aufgenommen, das eine Auswertung nach Regeln 1. Ordnung gestattet.

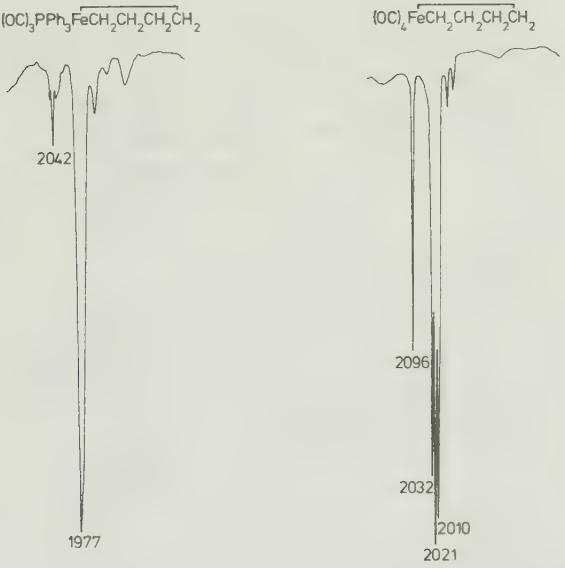


Abb. 6. IR-Spektren (in n-Hexan) der Ferracyclopentane 5ax,bx im Bereich von 1800 - 2200 cm^{-1}

Geringfügige paramagnetische Verunreinigungen verhindern eine Feinstruktur. Aus dem Vergleich mit der in β-Position deuterierten Verbindung 5ay, die gemäß Gl.(2) aus 1a und 4y gewonnen wird, läßt sich für die α-ständigen H-Atome das Signal bei tieferem Feld zuordnen, für die jeweils magnetisch äquivalenten α- bzw. β-C-Atome in 5ax ergibt sich in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren eine umgekehrte Reihenfolge. Im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von 5cx erscheinen infolge des P-Ligan-

Tab. 5. C≡O-Valenzschwingungen [cm^{-1}] in den IR-Spektren von $\underline{5}\underline{a}\underline{x}$-$\underline{c}\underline{x}$, $\underline{5}\underline{a}\underline{y}$,$\underline{b}\underline{y}$, $\underline{5}\underline{a}\underline{z}$ (Lsg. in n-Hexan)

$(CO)_4\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH}CH_2$ ($\underline{5}\underline{a}\underline{x}$)	2096 m-st
	2032 st
	2021 sst
	2010 st-sst
$(OC)_3PPh_3\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH}CH_2$ ($\underline{5}\underline{b}\underline{x}$)	2042 s
	1977 sst
	1972 sch
$(OC)_3P(OCH_3)_3\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH}CH_2$ ($\underline{5}\underline{c}\underline{x}$)	2053 s
	1988 sst
	1983 sch
$(OC)_4\overline{FeCH_2CD_2CD_2CH}CH_2$ ($\underline{5}\underline{a}\underline{y}$)	2096 m
	2032 m-st
	2021 sst
	2010 st
$(OC)_3PPh_3\overline{FeCH_2CD_2CD_2CH}CH_2$ ($\underline{5}\underline{b}\underline{y}$)	2042 s
	1976 sst
	1972 sch
$(OC)_4\overline{FeCH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH}CH_2$ ($\underline{5}\underline{a}\underline{z}$)	2096 m-st
	2031 m-st
	2018 sst
	2007 st

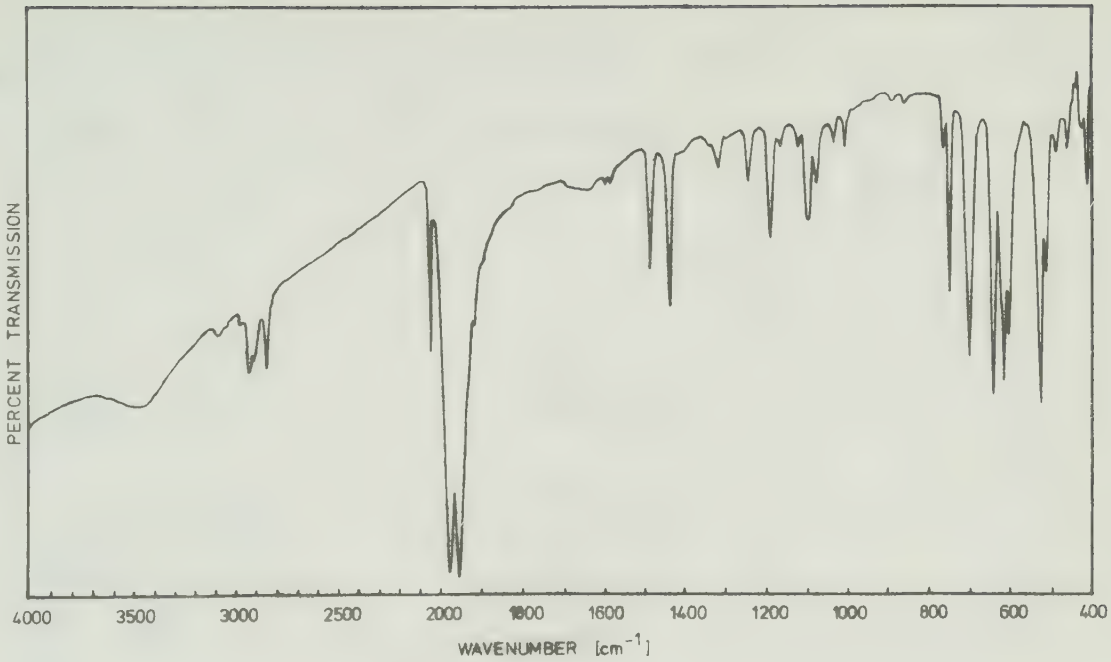


Abb. 7. IR-Spektrum (in KBr) von $(OC)_3PPh_3\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH_2}$ (5bx) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 6. ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (in $CDCl_3$, T = 243 K) von 5ax-cx, 5ay,by (Chemische Verschiebungen δ [Hz], Kopplungskonstanten J [Hz])

	^{1}H-NMR			$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR		
5ax[a]	1.4 - 2.1 (m)[b]		$Fe\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$	22.10 (s)		$Fe\overline{\underline{C}H_2CH_2CH_2\underline{C}H_2}$
	1.66 (m)[c]		$Fe\overline{CH_2\underline{C}H_2\underline{C}H_2CH_2}$	35.56 (s)		$Fe\overline{CH_2\underline{C}H_2\underline{C}H_2CH_2}$
	1.85 (m)[c]		$Fe\overline{\underline{C}H_2CH_2CH_2\underline{C}H_2}$	205.06 (s)		$Fe(CO)_2$) (cis)
				212.18 (s)		$Fe(CO)_2$ (trans)
5bx[d]	0.8 - 2.2 (m)		$Fe\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$	20.97 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 10.2	C(8)
	7.3 - 7.5 (m)		$P(C_6H_5)_3$	26.78 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 5.1	C(5)
				34.96 (d)	$^{3}J_{CP}$ = 8.9	C(7)
				37.27 (s)		C(6)
				212.11(d)	$^{2}J_{CP}$ = 10.0	C(2)
				217.98 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 14.0	C(1), C(4)
5cx[d]	1.4 - 1.8 (m)		$Fe\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$	19.71 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 21.7	C(8)
	3.62 (d)	$^{3}J_{HP}$ = 11.3	$P(OCH_3)_3$	20.86 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 12.2	C(5)

Fortsetzung von Tab. 6.

	^{1}H-NMR			^{13}C{^{1}H}-NMR		
				35.72 (d)	$^3J_{CP}$ = 12.2	C(7)
				36.48 (d)	$^2J_{CP}$ = 2.0	C(6)
				51.64 (d)	$^2J_{CP}$ = 4.1	$P(OCH_3)_3$
				216.31 (s)		C(2)
				217.43 (s)		C(1), C(4)
5ay[a]	1.89 (s)		$Fe\overline{CH_2CD_2CD_2CH_2}$	20.57 (s)		$Fe\overline{CH_2CD_2CD_2CH_2}$
				206.81 (s)		$Fe(CO)_2$ (cis)
				214.02 (s)		$Fe(CO)_2$ (trans)
5by[d]	1.05 (d)	$^3J_{HP}$ = 3.5	$PFeCH_2$ (trans)	20.57 (d)	$^2J_{CP}$ = 10.2	C(8)
	1.87 (s)		$PFeCH_2$ (cis)	26.49 (d)	$^2J_{CP}$ = 5.5	C(5)
	7.4 - 7.8 (m)		$P(C_6H_5)_3$	212.65 (d)	$^2J_{CP}$ = 10.0	C(2)
				218.36 (d)	$^2J_{CP}$ = 14.0	C(1), C(4)

a) T = 223 K.- b) Meßfrequenz 80 MHz.- c) Meßfrequenz 400 MHz.- d) Numerierung nach Röntgenstruktur von 5bx.

den vier, in demjenigen von 5bx dagegen nur drei (für C(5), C(7), C(8) in Dubletts aufgespaltene) Signale (vgl. Abbn. 8 und 9). Die größere Kopplungskonstante wird der Wechselwirkung der trans-ständigen C(8)FeP-Anordnung zugeschrieben. Hieran schließen sich die geringeren Kopplungen der PC(7)- und PC(5)-Atome. Alle Zuordnungen sind durch Synthese von 5by (aus 1b und 4y gemäß Gl.(2) dargestellt) gesichert.

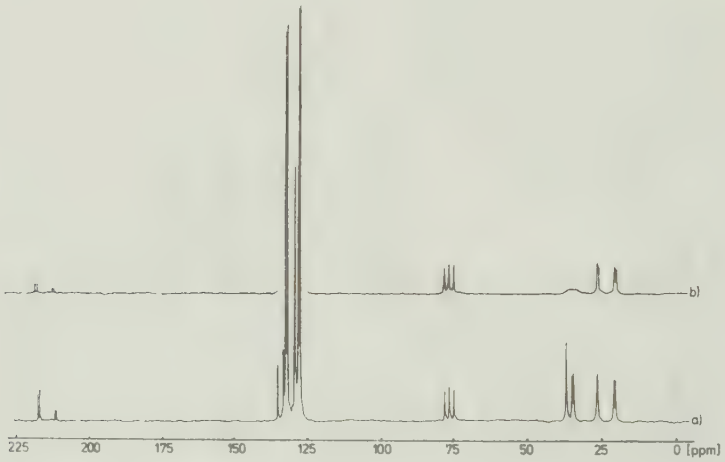


Abb. 8. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von a) $(OC)_3PPh_3Fe\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$ (5bx); b) $(OC)_3PPh_3Fe\overline{CH_2CD_2CD_2CH_2}$ (5by) (in $CDCl_3$, T = 243 K)

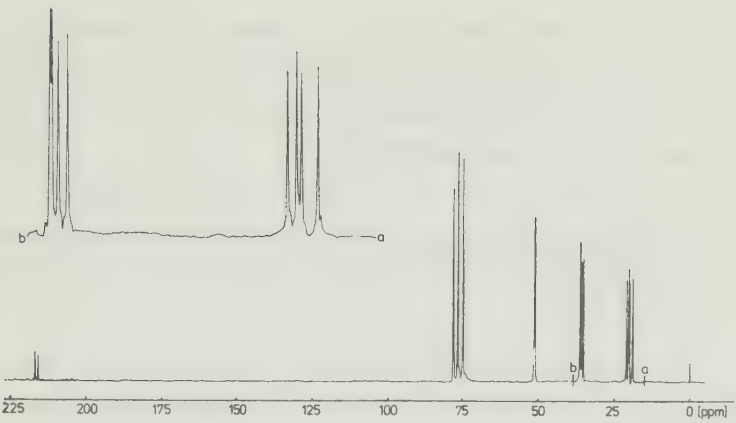


Abb. 9. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $(OC)_3P(OCH_3)_3\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH}CH_2$ (5cx) (in $CDCl_3$, T = 243 K)

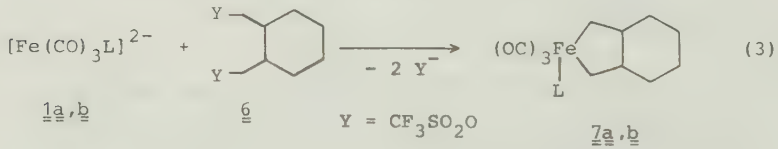
3. Neuartige Synthese eisenhaltiger, bicyclischer Kohlenwasserstoffe

Die Metallacyclopentan-Bis(alken)-Komplex-Wechselwirkung ist Gegenstand zahlreicher experimenteller[114,115] und theoretischer Arbeiten[44,116]. Zur Untersuchung dieser Ringschluß- bzw. -öffnungsreaktion wurden insbesondere bicyclische Metallheterocyclen erzeugt. So wird bei der selektiven Dimerisierung von α,ω-Dienen an Ethen-Nickel-Komplexen ausschließlich die Bildung trans-verknüpfter Hydrindansysteme beobachtet[9], entsprechende Verbindungen des Tantals ergeben ein Gemisch von cis- und trans-konfigurierten Bicyclen[117,118]. Da diese Beispiele sich vor allem auch für das Studium von Abbaureaktionen eigneten, wurde versucht, ähnliche Vertreter

mit Eisen als Heteroatom zu synthetisieren. Die Methode der nukleophilen Eliminierungs-Cycloaddition erlaubt es außerdem, je nach Wahl des Bistriflats, gezielt cis- oder transverknüpfte Hydrindane darzustellen.

3.1. Darstellung und Eigenschaften cis-verknüpfter Ferrahydrindane

Die Verwendung von cis-1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan zur Synthese des Bistriflats 6 hat die Bildung der cis-Ferrahydrindane 7a,b zur Folge (vgl. Gl.(3)). Wegen der leichten Löslichkeit in unpolaren Solventien wurde die in Dimethylether gewonnene farblose, thermolabile Verbindung 7a aus n-Butan bei -78 °C umkristallisiert.



1a,b 6 Y = CF_3SO_2O 7a,b (3)

L	CO	PPh_3
	a	b

Cis-verknüpfte Hydrindane sind nicht starr, so daß für 7a zwei, sich wie Bild und Spiegelbild verhaltende, Konformationsisomere zu erwarten sind. Im Falle der phosphansubstituierten Verbindung 7b entstehen beim Konformationswechsel des cis-Hydrindansystems jedoch Diastereomerenpaare, was sich

unter anderem in der geringen Kristallisationstendenz äußert. Die Annellierung eines Cyclohexanrings in 7b hat außerdem eine Destabilisierung gegenüber der Stammverbindung 5bx zur Folge.

Die Thermolabilität von 7a verhindert die Anfertigung eines Massenspektrums. Wegen der geringen Flüchtigkeit von 7b tritt nur im Felddesorptions-Massenspektrum ein Molekülpeak auf.

3.2. Diskussion der IR- und NMR-Spektren

Im Vergleich zu 5ax ergibt sich im IR-Spektrum von 7a (vgl. Abb. 10) im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Verände-

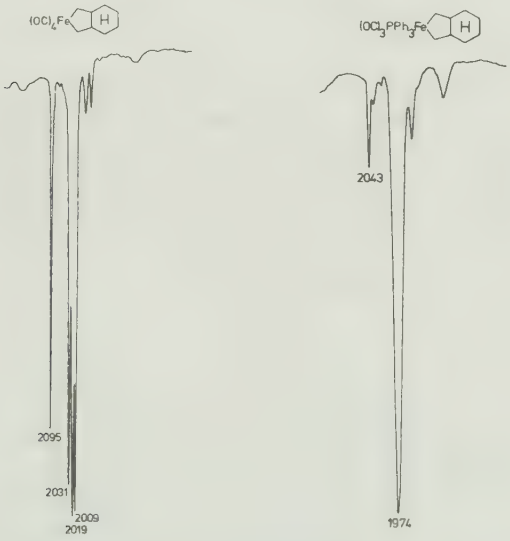


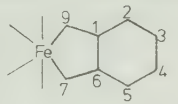
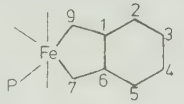
Abb. 10. IR-Spektren (in n-Hexan) der Ferrahydrindane 7a,b im Bereich von 1800 - 2200 cm^{-1}

rung in der Lage der CO-Absorptionen. Das IR-Spektrum von 7b zeigt gegenüber 5bx eine Verschiebung der CO-Banden um ca. zehn Wellenzahlen nach niedrigerer Energie.

In den ^{1}H-NMR-Spektren von 7a,b erscheinen die erwarteten Multiplettstrukturen (vgl. Tab. 7). Die Zuordnung der Signale in den ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren ergab sich aus einem Vergleich mit 5ax,bx und cis-Hydrindan[119]. Für die Atome C-3, C-4, C-9 und C-2, C-5, C-7 findet man im Spektrum von 7b lediglich Signalgruppen, die wegen des Vorliegens von Diastereomeren keine eindeutige Zuordnung zu dem jeweiligen ^{13}C-Kern erlauben[119].

Geht man davon aus, daß die Methylengruppen im Ringgerüst der Verbindungen 3 und 5 auf die zum Ring trans-ständigen CO-Gruppen einen +I-Effekt ausüben, so liegt es nahe, den genannten Carbonyl-C-Atomen das bei höherem Feld auftretende Signal zuzuschreiben. Die ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren von 7a,b stützen diese Zuordnung indirekt, da die axialen CO-Gruppen durch den gegen den Fünfring stark abgewinkelten annellierten Cyclohexanring eine unterschiedliche magnetische Umgebung erhalten, womit nunmehr zwei Signale bei tieferem Feld gefunden werden (vgl. Abbn. 11 und 12).

Tab. 7. ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von 7a (T = 223 K) und 7b (T = 243 K)
(Chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten J [Hz])

^{1}H-NMR		$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR		
	1.0 - 2.4 (m)	23.0 (m)		C-3,4,7,9
		29.1 (s)		C-2,5
		46.2 (s)		C-1,6
7a		204.83 (s)		$Fe(CO)_2$ (cis)
		212.02 (s) 212.84 (s)		$Fe(CO)_2$ (trans)
	0.6 - 2.2 (m) 7.3 - 7.8 (m) $P(C_6H_5)_3$	20.4 - 24.7 (m) 26.5 - 30.6 (m)		C-3,4,9 C-2,5,7
		45.11 (d)	$^{3}J_{CP}$ = 8.0	C-1
7b		46.16 (s)		C-6
		212.52 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 9.0	PFe(CO) (vic)
		218.77 (d) 219.62 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 18.5 $^{2}J_{CP}$ = 18.8	$Fe(CO)_2$ (trans

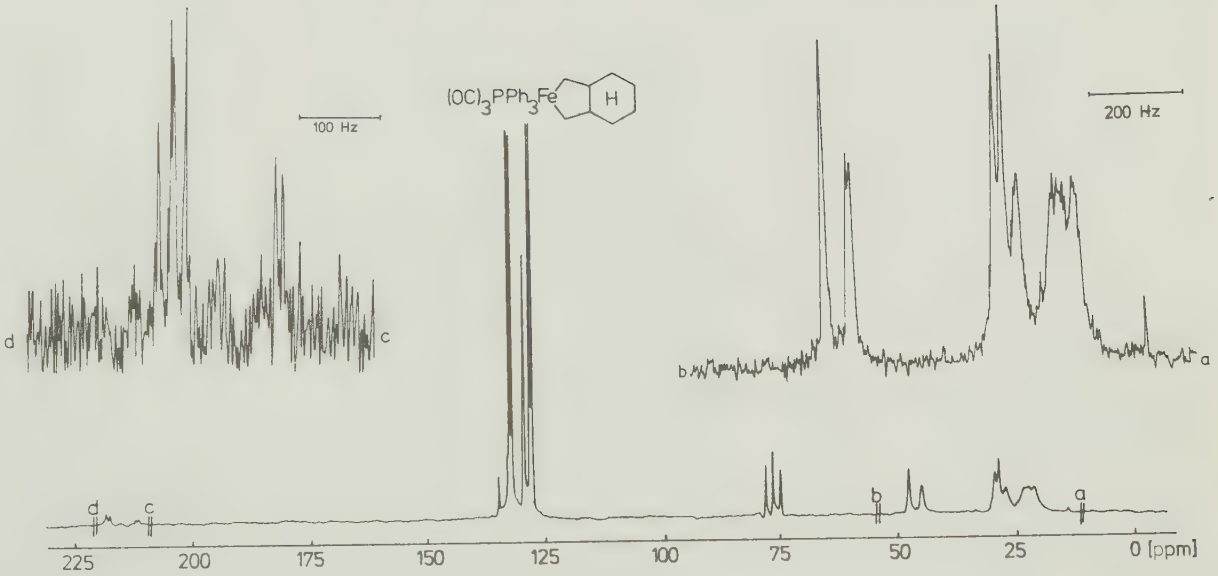


Abb. 11. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des Ferrahydrindans 7b (in $CDCl_3$, T = 243 K)

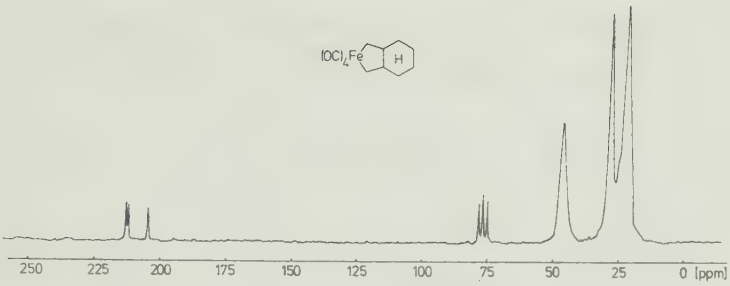


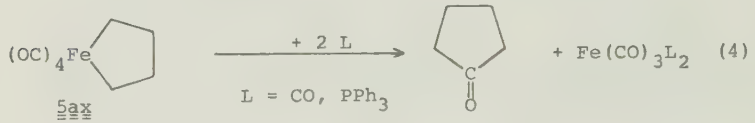
Abb. 12. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum des Tetracarbonylferrahydrindans 7a (in $CDCl_3$, T = 223 K)

4. Verhalten von Tetracarbonylferracyclopentan gegenüber Kohlenmonoxid und Triphenylphosphan

Charakteristisch für die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung nahezu aller Übergangsmetalle ist die Insertion von Kohlenoxid[16,120]. Die große Bedeutung dieser Reaktion beruht auf ihrer technischen Anwendbarkeit z. B. bei der Hydroformylierung von Olefinen[121] oder beim FISCHER-TROPSCH-Verfahren[24]. Die bei diesen Reaktionen als Intermediate auftretenden CO-haltigen Metallacycloalkane konnten bisher nur vereinzelt abgefangen werden[55,64,75,122]. Speziell bei der Behandlung von Metallacyclopentanen mit Kohlenoxid wird lediglich die direkte Bildung von Cyclopentanon festgestellt[9,31,33,35,45,46,50-52], welches durch reduktive Eliminierung aus dem entsprechenden Insertionsprodukt entsteht.

Tetracarbonylferracyclopentan, das bei der Olefin-Car-

bonylierung[37,-43)] als reaktive Zwischenstufe vorgeschlagen wurde, setzt sich mit Kohlenoxid ebenfalls zu Cyclopentanon um.



5ax (4)

Dabei fällt auf, daß 5ax in einer CO-Atmosphäre merklich stabiler ist. Erst bei 20 °C tritt die erwartete Bildung von Cyclopentanon und $Fe(CO)_3L_2$ ein. Die Umsetzung von 5ax mit PPh_3 führt in die gleiche Richtung. Diese Beobachtung ist ein indirekter Hinweis für das vorübergehende Auftreten eines sechsgliedrigen CO-Insertionsprodukts[42,43,51,52)]. Entsprechende Ergebnisse werden von KOERNER von GUSTORF an stabilen substituierten Systemen berichtet[50)].

5. Thermische Stabilität und Zersetzungsmechanismen von Metallacycloalkanen

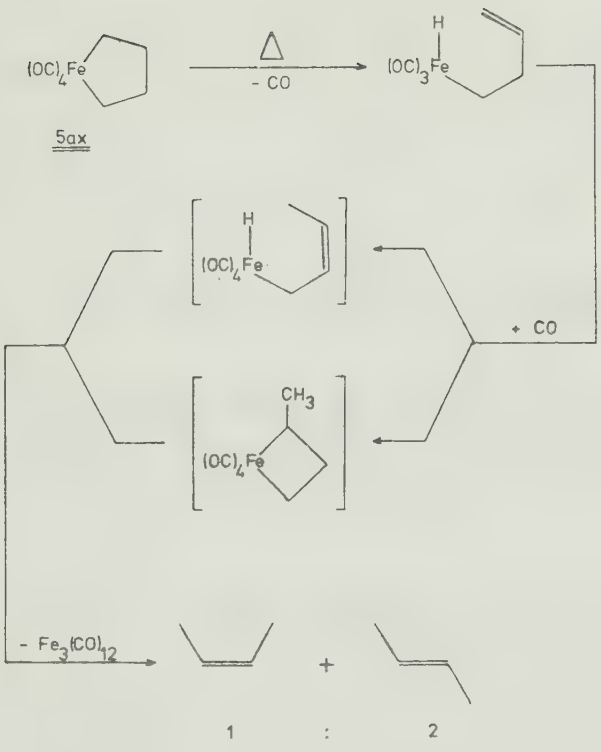
Die katalytische Wirksamkeit von Metallacycloaliphaten hängt von ihrer kinetischen und thermodynamischen Stabilität ab. Von den möglichen monomolekularen Zerfallsmechanismen stehen die β-H-Übertragung[20,21)], die reduktive Eliminierung[15,22,23)] und die α- bzw. β-C-C-Bindungsspaltung[19,101)] im Vordergrund. Die im Gegensatz zu Platinacycloalkanen geringere Stabilität von offenkettigen σ-Alkylkomplexen die-

ses Elements ist auf einen sterisch günstigen Übergangszustand für β-H-Übertragung zurückzuführen, der einen M-C-C-H-Diederwinkel von ca. 0° voraussetzt[123,124]. In neueren Arbeiten von WHITESIDES et al.[125,126] wurden Bis-(σ-Alkyl)-Komplexe des Platins synthetisiert, in denen durch Substituenten in β-Position dieser Zerfallsmechanismus ausgeschlossen ist. Aus diesen entstehen bei höheren Temperaturen infolge Cyclometallierung Platinacyclobutane, deren Abbau nun über eine reduktive Eliminierung erfolgt. Bei der Einwirkung von Olefinen auf Neopentylidentantal-Komplexe bilden sich zunächst Tantalacyclopentane, die, ausgelöst durch eine β-H-Übertragung und nachfolgender Ringverengung, selektiv dimerisierte Alkene liefern[32,127]. Der Abbau von Nickela- und Titanacyclopentan-Derivaten hängt von der Koordinationszahl am Metall ab[46,101]. Bei einer solchen von fünf tritt bei Nickelacyclopentan β-C-C-Spaltung auf, entsprechende Cyclohexane bevorzugen dagegen einen β-C-C-Bindungsbruch[19]. Beim thermischen Abbau von Molybdacyclopentanen werden sowohl durch β-H-Übertragung als auch über β-C-C-Bindungsspaltung entstandene Produkte festgestellt[33]. Vergleichbare Systeme des Eisens konnten bisher nicht dargestellt und auf ihren Abbaumechanismus hin untersucht werden.

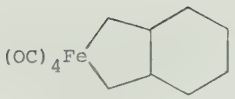
5.1. Thermischer Abbau von Tetracarbonylferracyclopentan und Tetracarbonylferrahydrindan

Bei Abwesenheit von CO erfolgt der Abbau von 5ax und 7a

bereits oberhalb -30 °C. Aufgrund der erhöhten Stabilität in Gegenwart von CO kann für den thermischen Zerfall von 5ax als einleitender Schritt β-H-Eliminierung angenommen werden, da diese eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom fordert[21]. Um diesen Schritt auszuschließen, wurde versucht, den in β-Stellung permethylierten Heterocyclus 5az zugänglich zu machen. Das entsprechende Bis(triflat) 4z erweist sich jedoch wegen des starken +I-Effekts der Methylgruppen gegenüber 1a als zu wenig reaktiv, da dieser die elektronenziehende Wirkung der O_3SCF_3-Gruppe soweit kompensiert, daß sie ihre Funktion als gute Abgangsgruppe einbüßen. 5az konnte deshalb nur in Spuren isoliert und IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (vgl. Tab. 5). Der weitere Abbau von 5ax läßt sich entweder über eine Ringverengungsreaktion[127] oder als allylische Zwischenstufe[128] formulieren. Bei der abschließenden reduktiven Eliminierung[22,23] des organischen Substrats bilden sich neben $Fe_3(CO)_{12}$ cis- und trans-Buten im Verhältnis 1 : 2 (vgl. Gl.(5)), welche durch GC-MS-gekoppelte Messungen gefunden werden. Beim Abbau von 7a entstehen fünf Fragmente mit m/e = 110 (vgl. Gl.(6) und Abb. 13), von denen eines mit Hilfe einer Computer-Bibliothek[129] als 1,2-Dimethylcyclohexen identifiziert werden konnte. Beim thermischen Zerfall von Nickela-[9,46] und Titanahydrindanen[117,118] wird als Hauptprodukt 2-Methylenmethylcyclohexan infolge von β-H-Eliminierung beobachtet. Da sich beim thermischen Zerfall von 5ax und 7a in den GC-MS-Experimenten weder Butadien noch 1,2-Dimethylencyclohexan finden lassen, ist eine zweifache β-H-Eliminierung im Abbaumechanismus auszuschließen.



(5)



$$\xrightarrow[-\ Fe_3(CO)_{12}]{\Delta} C_8H_{14} \qquad (6)$$

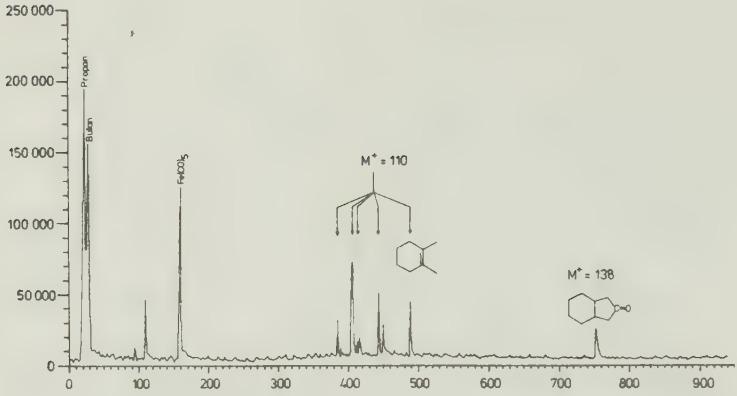


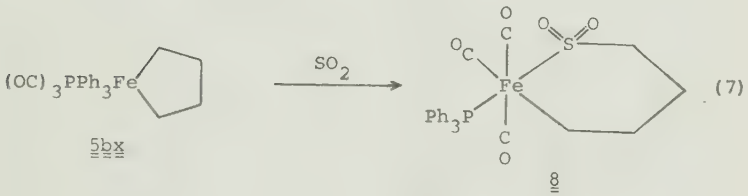
Abb. 13. GC-MS-Chromatogramm der Zersetzungsprodukte des Ferrahydrindans 7a (Abszisse: Nummer des zugehörigen Massenspektrums; Ordinate: rel. Intensität)

6. Insertion von SO_2 in die M-C-σ-Bindung des Ferracyclopentans $(OC)_3PPh_3\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH_2}$

Die Insertion von Schwefeldioxid stellt ein gut untersuchtes Beispiel für einen elektrophilen Angriff an der M-C-σ-Bindung dar[60,61]. Wie vor allem die Arbeiten von WOJCICKI et al.[62,63] zeigten, wird auch bei Komplexen mit niedriger formaler Oxidationszahl des Zentralatoms primär ein O-Sulfinat gebildet, das sich zum entsprechenden S-Sulfinat isomerisiert. Solche "Einschiebungsreaktionen" sind an Organoeisen-Verbindungen bisher nur selten gelungen[64]. So wurde auch das Verhalten von 5ax,bx gegenüber Schwefel-

dioxid untersucht.

Während 5ax selbst beim Siedepunkt von SO_2 nicht reagiert, bildet sich im Fall von 5bx schon bei -40 °C der ringerweiterte, nur in polaren Solventien lösliche, wenig luft- und wärmeempfindliche, gelbe, cyclische Sulfinato-S-Komplex 8. Die außerordentlich geringe Flüchtigkeit ergibt auch im Felddesorptions-Massenspektrum keinen Molekülpeak.



5bx 8 (7)

6.1. Diskussion der IR- und NMR-Spektren

Das IR-Spektrum des cyclischen Sulfinato-S-Komplexes $(OC)_3PPh_3Fe\overline{SO_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ zeigt drei scharfe CO-Absorptionen, die gegenüber der Ausgangsverbindung erwartungsgemäß nach höheren Frequenzen verschoben sind (vgl. Abb. 14). Die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2-Valenzschwingungen liegen im für Sulfinato-S-Komplexe charakteristischen Bereich[55,56,64,130] (vgl. Abb. 15).

Im ^1H-NMR-Spektrum von 8 (vgl. Tab. 8) beobachtet man für die ursprünglich metallbenachbarten Methylenprotonen ein tieffeldverschobenes Multiplett. Wenn auch das $^{13}C\{^1H\}$-NMR-

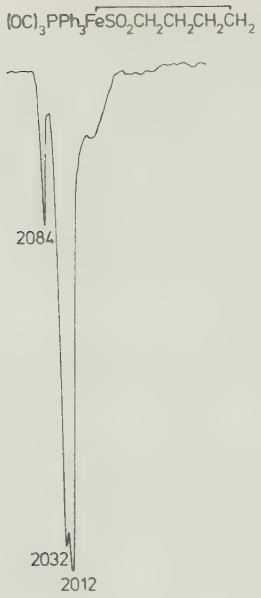


Abb. 14. IR-Spektrum (n-Hexan) des Sulfinato-S-Komplexes 8 im Bereich von 1800 - 2200 cm^{-1}

Spektrum von 8 (vgl. Tab. 8) keine endgültige Auskunft über die Position des PPh_3-Liganden zuläßt, so sprechen doch folgende Argumente eher für eine trans-Stellung zum eingeschobenen Schwefeldioxid. Aus einem Vergleich mit cyclischen Sulfinato-Komplexen des Mangans, in denen eine cis-P-Mn-S-C-Gruppierung vorliegt, geht hervor, daß das S-benachbarte C-Atom allgemein bei tiefstem Feld stets als Singulett erscheint[55,64,75]. Die C-6,P-Kopplung von 7.5 Hz in 8 läßt sich plausibel nur mit einer trans-P-Fe-S-C-6-Anordnung erklären. Erwartungsgemäß absorbiert bei höchstem Feld das mit

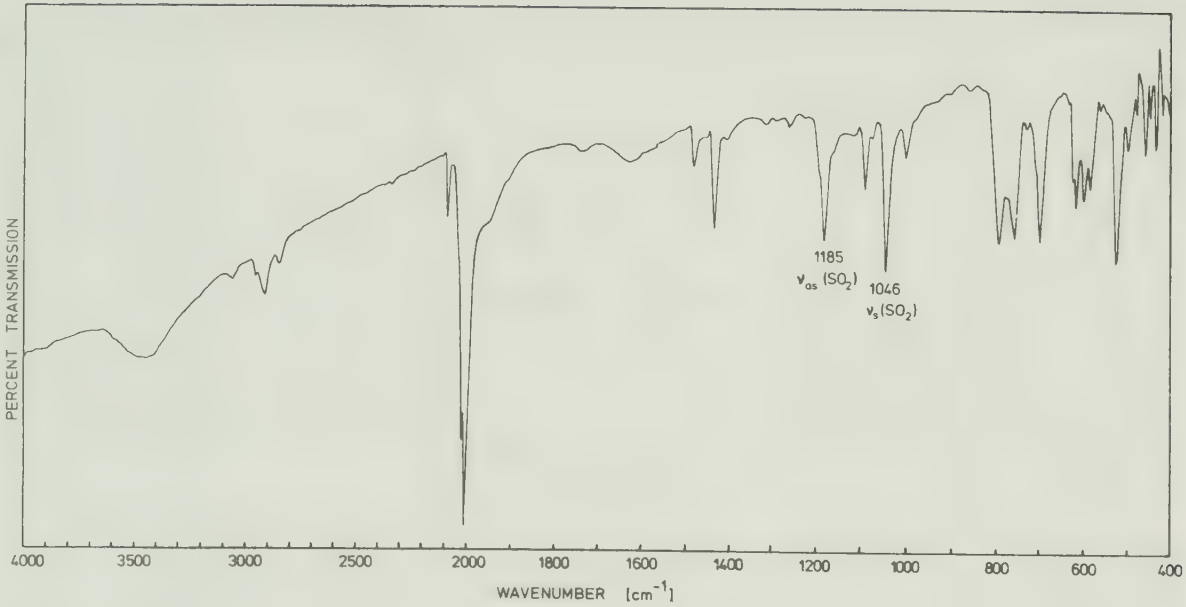
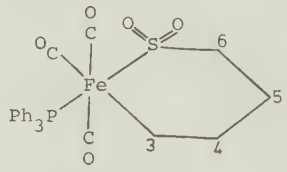


Abb. 15. IR-Spektrum (KBr) von $(OC)_3PPh_3\overline{FeSO_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ (8) im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1}

Tab. 8. ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (in $CDCl_3$, T = 243 K) von 8 (Chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten J [Hz])



^{1}H-NMR		
1.4 - 1.7 (m) 1.8 - 2.1 (m)		$FeCH_2CH_2CH_2$
2.7 - 3.0 (m)		$FeSO_2CH_2$
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR		
13.12 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 6.1	C-3
25.34 (s)		C-4
27.93 (d)	$^{4}J_{CP}$ = 2.2	C-5
63.99 (d)	$^{3}J_{CP}$ = 7.5	C-6
204.07 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 18.4	PFeCO (cis)
209.29 (d)	$^{2}J_{CP}$ = 20.4	$Fe(CO)_2$ (trans)

Eisen verknüpfte Atom C-3 (vgl. Abb. 16). Formuliert man den Phosphor cis zum Ringschwefel, so wäre nach obiger Zuordnung die trans-$^{2}J_{CP}$-Kopplung (6.1 Hz) kleiner als die cis-$^{3}J_{CP}$-Wechselwirkung (7.5 Hz), was im Gegensatz zu den üblichen Erfahrungen steht[18,131]. Auch das chemische Verhalten von 5ax,bx stützt das angenommene Strukturmodell von 8. Offensichtlich erleichtert der Phosphor ganz wesentlich die Insertion von SO_2 in die trans-ständige Fe-C-Bindung. In Analogie zu 5bx wird auch in 8 dem β-ständigen C-Atom das Singulett bei 25.34 ppm zugeschrieben.

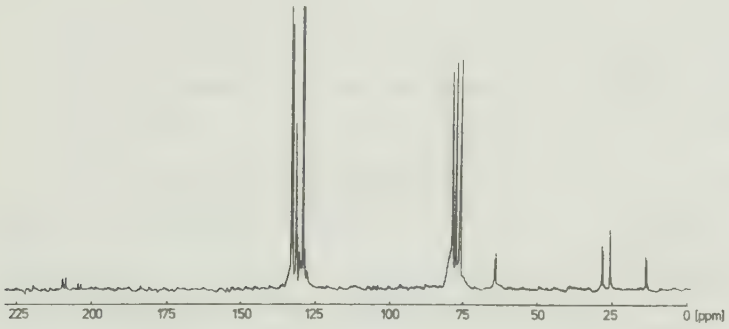


Abb. 16. $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von $(OC)_3PPh_3\overline{FeSO_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ (in $CDCl_3$, T = 243 K)

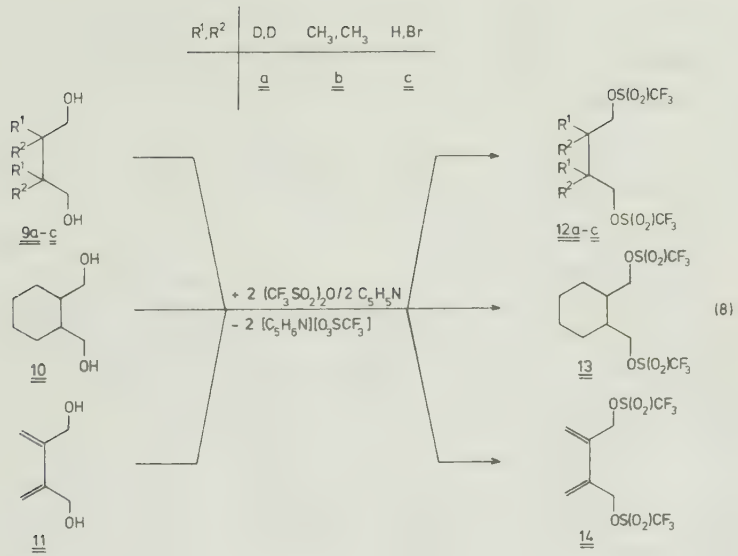
7. Synthese 2,3-funktionalisierter Butan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonate)

Bereits in früheren Arbeiten[59] wurde die besondere Bedeutung bifunktioneller α,ω-Alkandiyl-bis(trifluormethan-

sulfonate), bei der Knüpfung von Metall-Kohlenstoff-σ-Bindungen, die zur Bildung von metallacyclischen Komplexen führt, erkannt. Durch Übertragung des Konzepts der nukleophilen Eliminierungs-Cycloaddition an diesen Substraten auf Carbonylferrate gelang uns jetzt[132] erstmals die Isolierung einiger reaktiver Zwischenstufen, die bei der durch Pentacarbonyleisen katalysierten Olefin-Carbonylierung eine wichtige Rolle spielen. Wegen ihrer erhöhten Thermolabilität und den damit notwendigen niedrigen Synthesetemperaturen sind auch Abgangsgruppen mit guten solvolytischen Eigenschaften[108-111] erforderlich. Die geforderten Voraussetzungen[59] werden von der Trifluormethansulfonat-Gruppe in hohem Maße erfüllt. Zur Untersuchung des chemischen und spektroskopischen Verhaltens der als Intermediate fungierenden Ferracycloalkane war es notwendig, in 2,3-Stellung funktionalisierte Butan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonate) zu erzeugen.

7.1. Darstellung und Eigenschaften der Bis(trifluormethansulfonate) $[F_3CSO_2OCH_2CR^1R^2-]_2$ (R^1,R^2 = D,D; CH_3,CH_3; H,Br), cyclo-$C_6H_{10}(CH_2OO_2SCF_3)_2$ und $[F_3CSO_2OCH_2C(CH_2)-]_2$

Läßt man $(CF_3SO_2)_2O$ in Anwesenheit von Pyridin in bekannter Weise[59,133] auf die entsprechenden Diole **9a-c**, **10**, **11** einwirken, so erhält man **12a-c**, **13**, **14** in sehr guten bis guten Ausbeuten (vgl. Gl.(8)). Für den Zugang von **14** muß bei tiefen Temperaturen gearbeitet werden, da der allylische Charakter der Verbindung eine erhebliche Destabilisierung verursacht. Bei **12a,b** handelt es sich um farblose, niedrig-



schmelzende, kristalline Verbindungen, 12c und 13 stellen bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten dar. 14 zersetzt sich bereits oberhalb -40 °C unter Bildung eines tiefvioletten Öls, ist aber bei -78 °C unbegrenzt lagerstabil.

7.2. Diskussion der Massen-, IR- und NMR-Spektren

In den Massenspektren von 12a,b, 13, 14 beobachtet man lediglich Molekülfragmente mit m/e < M^+, in dem von 12c zeigt sich der intensitätsschwache Molekülpeak mit dem für Dibromverbindungen typischen Isotopenmuster.

Charakteristisch für die IR-Spektren der Alkandiyl-bis-(trifluormethansulfonate) sind vor allem fünf Banden mit

sehr starker Intensität im Bereich von 1430 - 930 cm^{-1}, die den Gruppenschwingungen von CH_3 bzw. CH_2, SO_2, SOC und CF_3 zuzuordnen sind (vgl. Abb. 17).

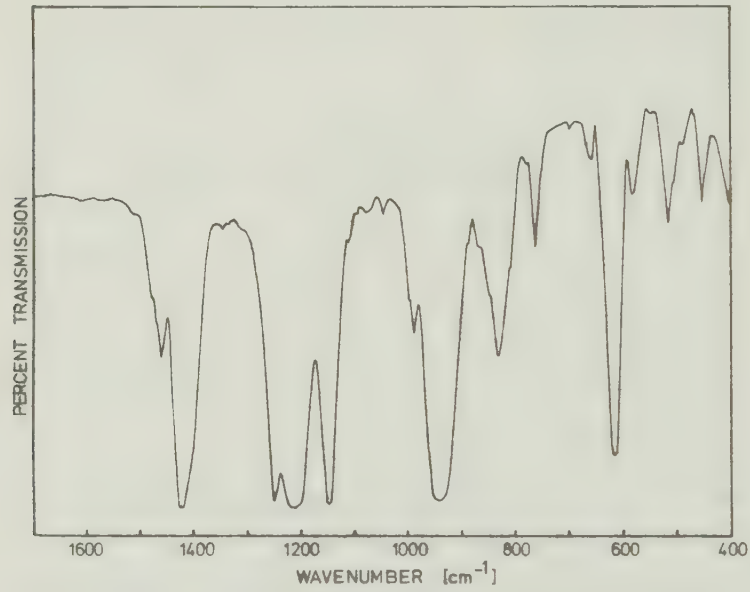


Abb. 17. IR-Spektrum (Film) des Bis(trifluormethansulfonats) 14 im Bereich von 400 - 1700 cm^{-1}

In den ^{1}H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 9) von 12a-c, 13, 14 sind die Protonen der α-CH_2-Gruppe erwartungsgemäß nach tiefem Feld verschoben. Die $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren ergeben für die CF_3-Gruppen ein lagekonstantes Quartett, dessen Kopplungskonstante in allen Verbindungen 320 Hz beträgt. Die Zuordnung der ^{13}C-Signale in 13 konnte durch Vergleich mit

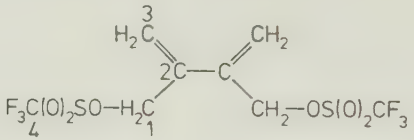
Tab. 9. ^{1}H- und $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren (in $CDCl_3$, T = 243 K) von 12a-c, 13, 14 (Chemische Verschiebungen δ [ppm])

	^{1}H-NMR		$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR	
12a	4.58 (s)	$CH_2OSO_2CF_3$	76.20 (s)	$\underline{C}H_2OSO_2CF_3$
			118.30 (q)[a]	CF_3
12b	1.06 (s)	CH_3	20.15 (s)	CH_3
	4.36 (s)	$CH_2OSO_2CF_3$	39.03 (s)	$\underline{C}(CH_3)$
			82.34 (s)	$\underline{C}H_2OSO_2CF_3$
			118.40 (q)[a]	CF_3
12c	4.3 - 4.9 (m)	$CHBrCH_2OSO_2CF_3$	45.08 (s)	CHBr
			73.96 (s)	$\underline{C}H_2OSO_2CF_3$
			118.40 (q)[a]	CF_3
13	1.4 - 1.8 (m)	$CHC\underline{H}_2C\underline{H}_2$	22.90 (s)	$CHCH_2\underline{C}H_2$
	1.9 - 2.5 (m)	CH	25.75 (s)	$CH\underline{C}H_2CH_2$
	4.51 (d)[b]	$CH_2OSO_2CF_3$	37.35 (s)	CH
			76.94 (s)	$\underline{C}H_2OSO_2CF_3$
			118.90 (q)[a]	CF_3
14[c]	5.24 (s)	$CH_2OSO_2CF_3$	76.96 (s)	$\underline{C}H_2OSO_2CF_3$
	5.70 (d)[d]	$C(CH_2)$	118.20 (q)[a]	CF_3
			123.02 (s)	$C(\underline{C}H_2)$
			134.70 (s)	$\underline{C}(CH_2)$

a) $^{1}J_{CF}$ = 320 Hz.- b) $^{3}J_{HH}$ = 7.0 Hz.- c) T = 223 K.-

d) $^{2}J_{HH}$ = 6.6 Hz.

Hydrindan[119] getroffen werden, das quartäre C-Atom in 14 erscheint mit geringerer Intensität (vgl. Abb. 18).



$^1J_{CF}$ = 320.0 Hz

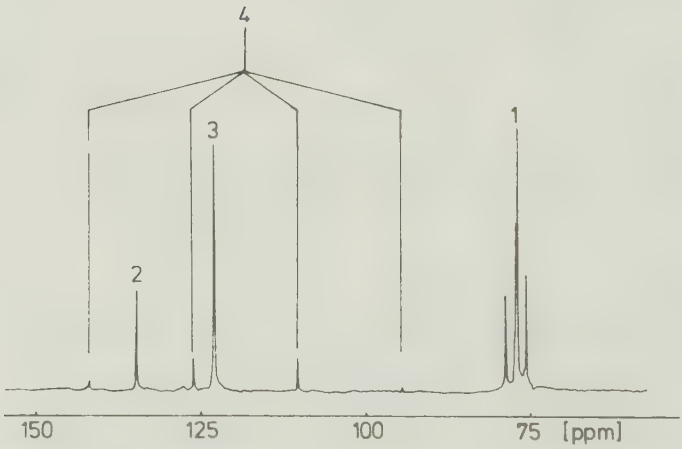


Abb. 18. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von $F_3CSO_2OCH_2C(CH_2)C(CH_2)CH_2OSO_2CF_3$ (14) (in $CDCl_3$, T = 223 K)

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen erfolgten unter sorgfältig an einer Chrom(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel[134] gereinigtem Argon. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (P_4O_{10}, Molekularsieb) und N_2-gesättigt. Dimethylether und n-Butan wurden jeweils frisch über Natrium, Diethylether über $LiAlH_4$ destilliert (Dimethylether bildet bei tiefen Temperaturen stabile Addukte mit $LiAlH_4$, die sich oberhalb 0 °C explosionsartig zersetzen). Zur Trocknung von n-Pentan genügt Natrium.

Zur Reinigung und Trocknung von Schwefeldioxid diente P_4O_{10}, H_2SO_4 und Molekularsieb. Kohlenmonoxid wurde zur Absorption von CO_2 und O_2 durch eine alkalische Pyrogallol-Lösung[135], zur Trocknung über P_4O_{10} und Molekularsieb geleitet.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Pentacarbonyleisen war ein Geschenk der BASF Aktiengesellschaft. Die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Carbonylferrate $Na_2[Fe(CO)_4]$[136] bzw. $K_2[Fe(CO)_3PPh_3]$, $K_3[Fe(CO)_3P(OCH_3)_3]$[137] wurden nach Literaturvorschriften

dargestellt.

Die Dehydratisierung von CF_3SO_2OH mit Hilfe von P_4O_{10} liefert Trifluormethansulfonsäureanhydrid[133]. Zur Darstellung der Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonate) wurden die Diole Ethan-1,2-diol, Butan-1,4-diol und cis-1,2-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan von EGA Chemie bezogen; $HOCH_2CD_2CD_2CH_2OH$[138], $HOCH_2C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH_2OH$[139], $HOCH_2CHBrCHBrCH_2OH$[140] und $HOCH_2C(CH_2)C(CH_2)CH_2OH$[141] sind nach Literaturvorschriften zugänglich.

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104, ermittelt. Zur Bestimmung der Schwefel- und Halogenwerte wird nach SCHÖNIGER[142] aufgeschlossen. Für die Schwefelbestimmung wurde als Titrationsmittel Bariumperchlorat (Indikator Thorin) verwendet[143], Brom titriert man mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon[144] und Fluor wird nach BRUNISHOLZ und MICHOT[145] analysiert. Nach Aufschluß mit Königswasser findet man die Eisenwerte durch Atomabsorptionsspektroskopie (Spektralphotometer der Fa. Perkin Elmer, Modell 4000).

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

Massenspektren: Varian MAT 711 A.- IR-Spektren: Beckman IR 12 (5µm-Bereich) und Bruker IFS 113c.- ^1H-, ^{13}C-,

$^{13}C\{^1H\}$- und $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (Meßfrequenzen: 80, 20.115 bzw. 32.391 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 1proz. Phosphorsäure/Aceton).- ^1H-NMR-Spektrum von 5ax bezogen auf Chloroform (δ = 7.240 ppm): Bruker Cryospec WM 400.- Kristallstrukturbestimmungen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (monochromatische Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) mit PDP 11/60 Rechner.- GC-Untersuchungen: Carlo Erba, Modell Fractovap 2400 mit FID.- GC-MS-Untersuchungen: Carlo Erba, Modell Fractovap 2900 kombiniert mit Massenspektrometer Varian MAT 112 S.

2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 3a, 5ax-az, 7a

Zu einer Suspension von 10.0 mmol $[Fe(CO)_4]^{2-}$ (1a) in 100 ml Dimethylether wird bei -50 °C innerhalb 3 h eine Lösung von 10.0 mmol 2, 4x-z, 6 in 200 ml Dimethylether getropft. Man rührt noch 12 h bei -78 °C, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und digeriert den Rückstand mit 300 ml n-Butan. Nach Abdekantieren und Einengen der Lösung fallen die Produkte in Form farbloser Pulver an, die man aus n-Butan bei -78 °C umkristallisiert.

2.1. Tetracarbonyl(η^2-ethen)eisen (3a): Einwaage 2.0 g (9.4 mmol) 1a und 3.1 g (9.4 mmol) 2. Ausb. 1.4 g (78 %). Smp. -25 °C.

$C_6H_4FeO_4$ (195.9)

Ber. Fe 28.50

Gef. Fe 28.14

2.2. Tetracarbonylferracyclopentan (5ax): Einwaage 2.5 g (11.7 mmol) 1a und 4.1 g (11.7 mmol) 4x. Ausb. 1.5 g (58 %). Smp. -35 °C (Zers.).

$C_8H_8FeO_4$ (224.0)

Ber. Fe 24.93

Gef. Fe 24.56

2.3. 1,1,1,1-Tetracarbonyl-3,3,4,4-tetradeuteroferracyclopentan (5ay): Einwaage 1.0 g (4.7 mmol) 1a und 1.7 g (4.7 mmol) 4y. Ausb. 0.7 g (64 %). Smp. -30 °C (Zers.).

$C_8H_4D_4FeO_4$ (228.0)

Ber. Fe 24.49

Gef. Fe 23.88

2.4. 1,1,1,1-Tetracarbonyl-3,3,4,4-tetramethylferracyclopentan (5az): Einwaage 3.0 g (14.0 mmol) 1a und 5.8 g (14.0 mmol) 4z. Ausb. < 1 %. Zers. > -35 °C.

$C_{12}H_{16}FeO_4$ (280.1)

2.5. 8,8,8,8-Tetracarbonyl-8-ferra-bicyclo[4.3.0]nonan (7a): Einwaage 2.0 g (9.4 mmol) 1a und 3.8 g (9.4 mmol) 6. Ausb. 1.7 g (66 %). Smp. -28 °C (Zers.).

$C_{12}H_{14}FeO_4$ (278.1)

Ber. Fe 20.08

Gef. Fe 19.77

3. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Heterocyclen 3b,c, 5bx,cx, 5by, 7b

Zu einer Suspension von 5.0 mmol 1b,c in 150 ml Diethylether wird bei -30 °C eine Lösung von 5.0 mmol 2, 4x,y, 6 in 150 ml Diethylether getropft. Nach 12 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 300 ml n-Pentan digeriert. Nach Abdekantieren und Einengen der Lösung fallen die Produkte in Form hellgelber (3b, 5bx, 5by, 7b) bzw. farbloser (3c, 5cx) Pulver an, die man aus n-Pentan bei -25 °C umkristallisiert.

3.1. fac-Tricarbonyl(η^2-ethen)(triphenylphosphan)eisen (3b): Einwaage 2.4 g (5.0 mmol) 1b und 1.6 g (5.0 mmol) 2. Ausb. 1.6 g (74 %). Smp. 120 °C.- $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 73.1 (s).- MS (70 eV): m/e = 430 (4 %, M^+), 402 (6), 374 (11), 346 (20), 318 (100, M - 3 CO - C_2H_4), 262 (47, $P(C_6H_5)_3$).

$C_{23}H_{19}FeO_3P$ (430.2)

Ber. C 64.21 H 4.45 Fe 12.98

Gef. C 64.38 H 4.27 Fe 13.10

3.2. fac-Tricarbonyl(η^2-ethen)(trimethylphosphit)eisen (3c): Einwaage 2.0 g (5.8 mmol) 1c und 1.9 g (5.8 mmol) 2. Ausb. 1.1 g (67 %). Smp. 20 °C.- $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 180.6 (s).- MS (70 eV): m/e = 292 (5 %, M^+), 264 (34), 236 (20), 208 (90), 180 (100, M - 3 CO - C_2H_4).

$C_8H_{13}FeO_6P$ (292.0)

Ber. C 32.91 H 4.49 Fe 19.13

Gef. C 33.14 H 4.55 Fe 19.44

3.3. mer-Tricarbonyl(triphenylphosphan)ferracyclopentan (5bx): Einwaage 2.4 g (5.0 mmol) 1b und 1.8 g (5.0 mmol) 4x. Ausb. 1.7 g (74 %). Zers. 79 °C.- $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 59.7 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 458 (M^+).

$C_{25}H_{23}FeO_3P$ (458.3)

Ber. C 65.52 H 5.06 Fe 12.19

Gef. C 65.63 H 5.21 Fe 12.10

3.4. mer-Tricarbonyl(trimethylphosphit)ferracyclopentan (5cx): Einwaage 1.7 g (5.0 mmol) 1c und 1.8 g (5.0 mmol) 4x. Ausb. 0.48 g (30 %). Smp. 12 °C.- $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 175.7 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 320 (M^+); (70 eV): m/e = 320 (3 %, M^+), 292 (17), 264 (94), 236 (59), 208 (100), 180 (100, M - 3 CO - 2 C_2H_4).

$C_{10}H_{17}FeO_6P$ (320.1)

Ber. C 37.53 H 5.35 Fe 17.45

Gef. C 37.31 H 5.47 Fe 17.24

3.5. mer-1,1,1-Tricarbonyl-3,3,4,4-tetradeutero-1-(triphenylphosphan)ferracyclopentan (5by): Einwaage 1.5 g (3.1 mmol) 1b und 1.1 g (3.1 mmol) 4y. Ausb. 0.9 g (62 %). Zers. 83 °C.- $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 59.4 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e 462 (M^+).

$C_{25}H_{19}D_4FeO_3P$ (462.3)

Ber. C 64.95 H 4.14 Fe 12.08

Gef. C 64.82 H 4.01 Fe 12.18

3.6. mer-8,8,8-Tricarbonyl-8-triphenylphosphan-8-ferra-bicyclo[4.3.0]nonan (7b): Einwaage 2.4 g (5.0 mmol) 1b und 2.0 g (5.0 mmol) 6. Ausb. 1.3 g (50 %). Zers. 43 °C.- $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 57.6 (s).- MS (FD, 8 kV): m/e = 512 (M^+).

$C_{29}H_{29}FeO_3P$ (512.4)

Ber. C 67.98 H 5.70 Fe 10.90

Gef. C 67.81 H 5.53 Fe 10.96

4. Umsetzung von 5ax mit CO

Eine auf -78 °C gekühlte Lösung von ca. 250 mg (1.1 mmol) 5ax in 150 ml n-Pentan wird mit CO (30 min) gesättigt. Anschließend erwärmt man langsam auf Raumtemp. ohne die CO-Einleitung (1 Blase/sec) zu unterbrechen. Nach 80 h kann 5ax IR-spektroskopisch nicht mehr beobachtet werden. Die Proben zur Charakterisierung der Produkte werden der Reaktionslösung direkt entnommen. Cyclopentanon läßt sich gaschromatographisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachweisen. GC-Untersuchung: Gepackte Säule 1.5 m, Edelstahl (1/8 ") mit 10 % OV17; Trägergas He (25 ml/min).

4.1. Nachweis von Cyclopentanon: Retentionszeit 6.1 min; Temperaturen: Injektor 150 °C, Säule 150 °C.- IR (n-Pentan): 1739 cm^{-1} (CO) [Lit.[146] (CCl_4) 1754].

4.2. Nachweis von Pentacarbonyleisen: IR (n-Pentan): 2027, 2004 cm^{-1} [Lit.[45] (3-Methylpentan) 2023, 2001].

5. Umsetzung von 5ax mit PPh_3

Zu einer auf -78 °C gekühlten Lösung von ca. 250 mg (1.1 mmol) 5ax in 150 ml n-Pentan gibt man 577 mg (2.2 mmol) PPh_3. Nach 45 h Rühren bei Raumtemp. läßt sich 5ax nicht mehr nachweisen. $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$ fällt aus der Reaktionslösung in kristalliner Form an. Ausb. 220 mg (30 %).

5.1. Nachweis von Cyclopentanon: IR (n-Pentan): 1752 cm^{-1} [Lit.[146] (CCl_4) 1754].

5.2. Nachweis von $Fe(CO)_3(PPh_3)_2$: $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 82.2 (s) [Lit.[147] (CH_2Cl_2) 81.9].- IR (CH_2Cl_2): 1878 cm^{-1} [Lit.[45] (Methylcyclohexan) 1895].

6. Nachweis der Zersetzungsprodukte von 5ax, 7a

Zum gaschromatographischen Nachweis der Zerfallsprodukte wurden 5ax, 7a bei -78 °C in ein Schlenkrohr mit Ansatz zur Probenahme (Quick-Fit mit Septum) überführt und i. Vak. auf Raumtemp. erwärmt. Cis- und trans-Buten konnten durch GC- (Vergleich mit authentischen Proben) und kombinierte GC/MS-Analyse identifiziert werden. GC-Untersuchung: Glaskapillarsäule 20 m mit Carbowax 20M; Trägergas H_2 (1.5 ml/min).- GC/MS-Untersuchung: Gepackte Säule 1.8 m, Edelstahl (2 mm) mit Porapak Q (80/100 mesh); Trägergas He (22 ml/min).

6.1. Nachweis von cis- und trans-Buten aus 5ax: GC: Retentionszeit 1.26 min (trans-Buten), 1.31 min (cis-Buten); Temperaturen: Injektor 80 °C, Säule 0 °C.- GC/MS: Retentionszeit 6.75 min [m/e = 56 (M^+, 31 %), 41 (M - CH_3, 100 %)], 7.40 min [m/e = 56 (M^+, 43 %), 41 (M - CH_3, 100 %)]; Temperaturen: Injektor 80 °C, Säule 0 °C.

6.2. Nachweis von C_8H_{14} aus 7a: GC/MS: Retentionszeit 9.68 min [m/e = 110 (M^+, 22 %), 95 (36), 81 (16), 67 (38), 44 (100)], 10.23 min [m/e = 110 (M^+, 32 %), 95 (85), 81 (71), 67 (69), 41 (100)], 10.41 min [m/e = 110 (M^+, 27 %), 95 (24), 81 (39), 54 (40), 41 (100)], 11.19 min [m/e = 110 (M^+, 40 %), 95 (100), 81 (88), 67 (73), 41 (90)], 12.33 min (1,2-Dimethylcyclohexen)[129], [m/e = 110 (M^+, 50 %), 95 (100), 81 (60), 67 (87), 41 (65)]; Temperaturen: Injektor 150 °C, Säule 180 °C.

7. Verhalten von 5bx gegenüber SO_2

mer-2,2,2-Tricarbonyl-(trans-S)-2-triphenylphosphan-1-thia-2-ferracyclohexan-S,S-dioxid (8): Auf 0.7 g (1.53 mmol) 5bx werden bei -40 °C 50 ml SO_2 kondensiert. Nach 3 h Rühren und Verdampfen von SO_2 erhält man einen braunen Rückstand, den man mit 100 ml CCl_4 kalt extrahiert. Aus der i. Vak. auf 20 ml eingeengten Lösung kristallisiert bei -25 °C 8 analysenrein. Ausb. 0.3 g (37 %). Zers. 110 °C.- $^{31}P\{^1H\}$-NMR ($CDCl_3$): δ = 51.48 (s).

$C_{25}H_{23}FeO_5PS$ (522.3)

Ber. C 57.49 H 4.44 Fe 10.69 S 6.14

Gef. C 57.30 H 4.43 Fe 10.31 S 6.31

8. Allgemeine Darstellung der Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonate) 12a-c, 13

Zu 50 mmol $(CF_3SO_2)_2O$ in 150 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -15 °C innerhalb 1 h eine Mischung aus 25 mmol 9a-c, 10 und 50 mmol Pyridin in 100 ml CH_2Cl_2. Anschließend wird noch 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert (D 3), dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (l = 0.3 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. 0; Elutionsmittel: CH_2Cl_2) und Entfernung des Solvens i. Vak. erhält man analysenreines 12a-c, 13.

8.1. 2,2,3,3-Tetradeuterobutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (12a): Einwaage 3.0 g (31.87 mmol) 9a und 18.0 g (63.73 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausb. 7.4 g (65 %). Smp. 35 °C.- IR (KBr): 1415 sst, 1252 st, 1220 st, 1198 sst, 1150 st, 930 cm^{-1}, st (CH_2, CF_3, SO_2, SOC).- MS (70 eV): m/e = 178 (11 %, $F_3CSO_3CHCD_2^+$), 69 (77, CF_3^+).

$C_6H_4D_4F_6O_6S_2$ (358.3)

Ber. C 20.12 H+D 2.26 F 31.82 S 17.90

Gef. C 20.37 H+D 2.52 F 31.55 S 17.68

8.2. 2,2,3,3-Tetramethylbutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (12b): Einwaage 7.0 g (48.53 mmol) 9b und 27.4 g (97.06 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausb. 18.0 g (90 %). Smp. 45 °C.- IR (KBr): 1407 st, 1248 m, 1222 st, 1191 sst, 1150 m-st, 943 cm^{-1}, sst (CH_2, CF_3, SO_2, SOC).- MS (70 eV): m/e = 204 (2 %, $CF_3SO_3CH(CH_3)_2^+$), 69 (38, CF_3^+).

$C_{10}H_{16}F_6O_6S_2$ (410.3)

Ber. C 29.27 H 3.93 F 27.78 S 15.63

Gef. C 29.03 H 3.76 F 28.09 S 15.55

8.3. 2,3-Dibrombutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (12c): Einwaage 5.0 g (20.17 mmol) 9c und 11.4 g (40.34 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausb. 7.0 g (68 %). Smp. 5 °C.- IR (Film): 1425 st, 1249 st, 1216 sst, 1143 sst, 944 cm^{-1}, m-st (CH_2, CF_3, SO, SOC).- MS (70 eV): m/e = 510/512/514 (0.1/0.3/0.1 %, M^+ bez. auf $^{79}Br/^{81}Br$); 431/433 (2/2, M^+ - Br); 211/213/215 (11/22/11, $H_2CCHBrCHBrCH^+$); 69 (100 %, CF_3^+).

$C_6H_6Br_2F_6O_6S_2$ (512.0)

Ber. C 14.07 H 1.18 S 12.52

Gef. C 13.85 H 1.28 S 12.43

8.4. cis-1,2-Bis(trifluormethansulfonylmethyl)cyclohexan (13): Einwaage 4.3 g (30.0 mmol) 10 und 16.9 g (60.0 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausb. 9.5 g (78 %). Smp. 20 °C.- IR (Film): 1425 sst, 1252 st, 1213 sst, 1150 st, 942 cm^{-1}, sst (CH_2, CF_3, SO_2, SOC).- MS (70 eV): m/e = 258 (0.6 %, $C_6H_{10}CH_2CHSO_3CF_3^+$); 108 (72, $C_6H_{10}CHCH^+$), 95 (100, $C_6H_{10}CH^+$).

$C_{10}H_{14}F_6O_6S_2$ (408.3)

Ber. C 29.42 H 3.46 F 27.51 S 15.70

Gef. C 29.65 H 3.58 F 27.89 S 15.98

8.5. 2,3-Dimethylenbutan-1,4-diyl-bis(trifluormethansulfonat) (14): Zu einer Lösung von 23.7 g (84.11 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$ in 150 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -50 °C eine solche von 4.8 g (42.05 mmol) 11 und 6.7 g (84.11 mmol) Pyridin in 100 ml CH_2Cl_2. Nach weiteren 3 h Rühren wird die Reaktionsmischung zur Abtrennung des Pyridiniumsalzes bei -50 °C mit 50 ml n-Pentan versetzt und filtriert (D 4). Durch Einengen der Lösung bei -50 °C und anschließender Kühlung auf -78 °C fällt 14 in kristalliner Form an. Ausb. 7.6 g (48 %) Zers. > -40 °C.

$C_8H_8F_6O_6S_2$ (378.3)

9. Röntgenstrukturanalysen von 3b und 5bx*)

Aus n-Pentan (T = 248 K) bzw. n-Butan (T = 195 K) gewonnene Einkristalle von 3b bzw. 5bx wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer der Fa. Enraf Nonius (CAD 4) mit Mo-K_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) unter Kühlung vermessen. Die

---

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50942, der Autoren, und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

wichtigsten Kristalldaten, Meß- und Auswertebedingungen sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Die Auswertung der systematischen Auslöschungen von 3b und die nachfolgenden Rechnungen[148] führten auf die Raumgruppe C2/c. Die Lösung gelang mit MULTAN[149]. Eine Verfeinerung der Lageparameter aller Atome (außer H) mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab einen R-Wert von 0.056. In diesem Stadium wurden die H-Atome der Phenyl-Gruppen berechnet und in die Verfeinerung miteinbezogen. Die nachfolgende Differenz-Fourier-Synthese zeigte dann die Positionen der noch fehlenden Ethen-H-Atome, deren Berücksichtigung bei der Verfeinerung den endgültigen R-Wert von 0.039 ergab.

Für die Strukturbestimmung von 5bx wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnungen bestätigte. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden (MULTAN[149]). Bei der Verfeinerung des Strukturmodells mit anisotropen Temperaturparametern wiesen die Atome C(6) und C(7) eine ungewöhnlich hohe thermische Vibration senkrecht zum Fünfring auf. In diesem Stadium (R = 0.061) ergab sich ein chemisch nicht sinnvoller C(6)-C(7)-Abstand von 134 pm. Diese zu kurze Bindungslänge wurde auch von anderen Autoren[33,36,112,113] beobachtet. Eine Verfeinerung in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe P1 führte zum gleichen Ergebnis. Somit läßt sich annehmen, daß C(6) und C(7) wegen Konformations-Chiralität fehlgeordnet sind. Daher wurden für diese Atome Split-Positionen eingeführt und deren Multiplizität bei der Verfeinerung berücksichtigt. Bei der endgültigen Verfeinerung konvergierte der R-Wert zu 0.039.

Tab. 10. Kristall- und Meßdaten von 3b und 5bx

	3b	5bx
Formel	$C_{23}H_{19}FeO_3P$	$C_{25}H_{23}FeO_3P$
Molmasse	430.23	458.28
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 2350.4(3) pm	969.4(4) pm
	b = 1425.4(3) pm	976.4(6) pm
	c = 1917.1(5) pm	1348.9(5) pm
	α = 90°	103.75(5)°
	β = 140.99(4)°	108.77(3)°
	γ = 90°	70.16(3)°
Zellvolumen	V = 4042.9·10^6 pm^3	1125.2·10^6 pm^3
Formaleinheiten	Z = 8	2
Dichte	$d_{ber.}$ = 1.414 g/cm^3	1.352 g/cm^3
Gesamtzahl der Reflexe	2523	4580
Verfeinerte Parameter	269	309
Meßtemperatur [K]	193	183
Meßbereich Θ_{max}	24	26
Scan	ω/Θ	ω/Θ
Absorptionskorrektur	empirisch	keine
R	0.039	0.039
R_w	0.042	0.048

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) D. E. WEBSTER, Adv. Organomet. Chem. 15, 147 (1977).

2) R. J. PUDDEPHATT, Comments. Inorg. Chem. 2, 69 (1982).

3) P. BINGER, A. BRINKMANN und P. WEDEMANN, Chem. Ber. 116, 2920 (1983).

4) R. FRAZER, B. M. BIRD, S. A. BEZMAN, I. R. SHAPLEY, R. WHITE und J. A. OSBORN, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).

5) M. J. DOYLE, J. McMEEKING und P. BINGER, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 376.

6) P. BINGER, M. J. DOYLE, C. KRÜGER und Y.-H. TSAY, Z. Naturforsch., Teil B 35, 1289 (1979).

7) P. BINGER, T. R. MARTIN, R. BENN, A. RUFINSKA und G. SCHROTH, Z. Naturforsch., Teil B 39, 993 (1984).

8) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, J. Am. Chem. Soc. 92, 3515 (1970).

9) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Organomet. Chem. 161, 371 (1978).

10) N. CALDERON, J. P. LAWRENCE und E. A. OFSTEAD, Adv. Organomet. Chem. 17, 449 (1979).

11) K. J. IVIN, J. J. RODNEY, C. D. STEWART, M. L. H. GREEN und R. MAHTAB, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 604.

12) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, Tetrahedron Lett. 1981, 1255.

13) J. LEVISALLES, H. RUDLER und D. VILLEMIN, J. Organomet. Chem. 193, 69 (1980).

14) S. HIETKAMP, D. J. STUFKENS und K. VRIEZE, J. Organomet. Chem. 134, 95 (1977).

15) G. B. YOUNG und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 100, 5808 (1978).

16) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

17) T. C. FLOOD, Top. Stereochem. 12, 37 (1980).

18) T. C. FLOOD, J. E. JENSEN und J. A. STATLER, J. Am. Chem. Soc. 103, 4410 (1981).

19) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7416 (1978).

20) P. J. DAVIDSON, M. F. LAPPERT und R. PEARCE, Chem. Rev. 76, 219 (1978).

21) R. J. KAZLAUSKAS und M. S. WRIGHTON, J. Am. Chem. Soc. 104, 6005 (1982).

22) K. TATSUMI, R. HOFFMANN, A. YAMAMOTO und J. K. STILLE, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 1857 (1981).

23) F. OZAWA, T. ITO, Y. NAKAMURA und A. YAMAMOTO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 1868 (1981).

24) W. A. HERRMANN, Angew. Chem. 94, 118 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 117 (1982).

25) K. ZIEGLER, Angew. Chem. 76, 545 (1964).

26) G. NATTA, Angew. Chem. 76, 553 (1964).

27) P. COSSEE, J. Catal. 3, 80 (1964).

28) E. J. ARLMAN, J. Catal. 3, 89 (1964).

29) E. J. ARLMAN und P. COSSEE, J. Catal. 3, 99 (1964).

30) R. J. McKINNEY, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 490.

31) J. X. McDERMOTT, M. E. WILSON und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6529 (1976).

32) S. J. McLAIN, J. SANCHO und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 102, 5610 (1980).

33) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, W. PORZIO und M. ZOCCHI, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983, 967.

34) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, W. PORZIO und M. ZOCCHI, Inorg. Chem. 19, 3590 (1980).

35) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI und S. MURTAS, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 1633.

36) A. K. CHEETHAM, R. J. PUDDEPHATT, A. ZALKIN, D. H. TEMPLETON und L. K. TEMPLETON, Inorg. Chem. 15, 2997 (1976).

37) J. MANTZARIS und E. WEISSBERGER, J. Am. Chem. Soc. 96, 1873 (1974).

38) J. MANTZARIS und E. WEISSBERGER, Tetrahedron Lett. 1972, 2815.

39) A. SPEERT, J. GELAN, M. ANTEUNIS, A. P. MARCHAND und P. LASZLO, Tetrahedron Lett. 1973, 2271.

40) J. GRANDJEAN, P. LASZLO und A. STOCKIS, J. Am. Chem. Soc. 96, 1622 (1974).

41) H. SCHMID, P. NAAB und K. HAYAKAWA, Helv. Chim. Acta 61, 1427 (1978).

42) E. WEISSBERGER und P. LASZLO, Acc. Chem. Res. 9, 209 (1976).

43) E. WEISSBERGER und G. PAGE, J. Am. Chem. Soc. 99, 147 (1977).

44) A. STOCKIS und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 102, 2952 (1980).

45) J. C. MITCHENER und M. S. WRIGHTON, J. Am. Chem. Soc. 105, 1065 (1983).

46) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. LIU und P. BURK, J. Am. Chem. Soc. 100, 2418 (1978).

47) H. D. MURDOCH und E. WEISS, Helv. Chim. Acta 46, 1588 (1963).

48) D. D. BEACH und W. L. JOLLY, Inorg. Chem. 22, 2137 (1983).

49) S. F. XIANG, A. W. CHEN, C. J. EYERMANN, W. L. JOLLY, S. P. SMIT, K. H. THEOPOLD, R. G. BERGMANN, W. A. HERRMANN und R. PETTIT, Organometallics 1, 1200 (1982).

50) F.-W. GREVELS, D. SCHULZ und E. A. KOERNER von GUSTORF, Angew. Chem. 86, 558 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13, 534 (1974).

51) F.-W. GREVELS, U. FELDHOFF, J. LEITICH und C. KRÜGER, J. Organomet. Chem. 118, 79 (1976).

52) B. E. FOULGER, F.-W. GREVELS, D. HESS, E. A. KOERNER von GUSTORF und J. LEITICH, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 1451.

53) T. A. MANUEL, S. L. STAFFORD und F. G. A. STONE, J. Am. Chem. Soc. 83, 249 (1961).

54) H. H. HOEHN, L. PRATT, K. F. WATTERSON und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1961, 2738.

55) E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 413 (1981).

56) E. LINDNER und G. von AU, Z. Naturforsch., Teil B 35, 1104 (1980).

57) E. LINDNER, G. von AU und H.-J. EBERLE, J. Organomet. Chem. 204, 93 (1981).

58) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980).

59) E. LINDNER, G. von AU und H.-J. EBERLE, Chem. Ber. 114, 810 (1981).

60) G. VITZTHUM und E. LINDNER, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).

61) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974).

62) S. E. JACOBSON, P. REICH-ROHRWIG und A. WOJCICKI, Inorg. Chem. 12, 717 (1974).

63) R. G. SEVERSON und A. WOJCICKI, J. Am. Chem. Soc. 101, 877 (1979).

64) E. LINDNER und G. FUNK, J. Organomet. Chem. 216, 393 (1981).

65) T. A. ALBRIGHT, R. HOFFMANN, J. C. THIBEAULT und D. L. THORN, J. Am. Chem. Soc. 101, 3801 (1979).

66) U. KOEMM und C. G. KREITER, J. Organomet. Chem. 240, 27 (1982).

67) T. A. ALBRIGHT, Tetrahedron 38, 1339 (1982).

68) C. G. KREITER, K. NIST und H. G. ALT, Chem. Ber. 114, 1845 (1981).

69) S. D. ITTEL und J. A. IBERS, Adv. Organomet. Chem. 14, 33 (1976).

70) S. OTSUKA und A. NAKAMURA, Adv. Organomet. Chem. 14, 245 (1976).

71) W. C. ZEISE, Ann. Phys. 9, 932 (1827).

72) R. HOFFMANN, Science 211, 995 (1981).

73) M. J. S. DEWAR, Bull. Chim. France 18, C19 (1951).

74) J. CHATT und L. A. DUNCANSON, J. Chem. Soc. 1953, 2939.

75) E. LINDNER, K. A. STARZ, H.-J. EBERLE und W. HILLER, Chem. Ber. 116, 1209 (1983).

76) E. LINDNER, E. U. KÜSTER, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber. 117, 127 (1984).

77) E. LINDNER, C.-P. KRIEG, W. HILLER und R. FAWZI, Chem. Ber., im Druck.

78) W. E. HILL, C. H. WARD, T. R. WEBB und S. D. WORLEY, Inorg. Chem. 18, 2029 (1979).

79) G. B. ROBERTSON und P. O. WHIMP, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 2454.

80) J. W. MOSKOWITZ, C. HOLLISTER, C. J. HOMBACH und W. BASCH, J. Chem. Phys. 53, 2570 (1970).

81) J. W. MOORE, Acta Chem. Scand. 20, 1154 (1966).

82) H. KATO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 348 (1971).

83) H. BASCH, J. Chem. Phys. 56, 441 (1976).

84) E. J. BAERENDS, D. E. ELLIS und P. ROOS, Theor. Chim. Acta 27, 339 (1972).

85) S. SAKAI, H. KATO und T. KAWANURA, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 195 (1975).

86) J. ISHIZU, T. YAMAMOTO und A. YAMAMOTO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2646 (1978).

87) T. YAMAMOTO, J. ISHIZU, S. KOMIYA, Y. NAKAMURA und A. YAMAMOTO, J. Organomet. Chem. 171, 103 (1979).

88) C. A. McAULIFFE und W. LEVASON, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements, Studies in Inorganic Chemistry, Bd. 1, S. 68, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1979.

89) S. J. McLAIN, C. D. WOOD und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 4558 (1979).

90) M. R. CHURCHILL und W. Y. YOUNG, J. Am. Chem. Soc. 101, 6462 (1979).

91) M. EPHRITIKHINE und M. L. H. GREEN, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 926.

92) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, P. MARTINELLI, S. BENETTI und S. PUCCI, J. Organomet. Chem. 165, 253 (1979).

93) C. S. CUNDY und M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 665.

94) C. S. CUNDY und M. F. LAPPERT, J. Organomet. Chem. 144, 317 (1978).

95) U. SCHUBERT und A. RENGSTL, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).

96) Y. WATANABE, T. MITSUDO, M. YAMASHITA, M. TANAKA und Y. TAKEGAMI, Chem. Soc. Jpn., Chem. Lett. 1973, 475.

97) M. MICKIEWICZ, K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 262.

98) P. D. BROTHERTON, C. L. RASTON, A. H. WHITE und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1193.

99) B. D. DOMBEK, J. Organomet. Chem. 169, 315 (1979).

100) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, W. PORZIO und M. ZOCCHI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 811.

101) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. LIU und P. L. BURK, J. Am. Chem. Soc. 99, 3863 (1977).

102) P. DIVERSI, G. INGROSSO und A. LUCHERINI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 735.

103) M. I. BRUCE, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).

104) R. J. McKINNEY, R. HOXMEIER und H. D. KAESZ, J. Am. Chem. Soc. 97, 3059 (1975).

105) B. T. HUIE, C. B. KNOBLER, R. J. McKINNEY und H. D. KAESZ, J. Am. Chem. Soc. 99, 7862 (1977).

106) G. W. PARSHALL, Acc. Chem. Res. 8, 113 (1975).

107) H. F. KLEIN, Angew. Chem. 92, 362 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 362 (1980).

108) P. J. STANG, Z. RAPPOPORT, M. HANACK und L. R. SUBRAMANIAN, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.

109) M. HANACK, Angew. Chem. 90, 346 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 333 (1978).

110) R. D. HOWELLS und J. D. McCOWN, Chem. Rev. 1977, 69.

111) R. J. STANG, M. HANACK und L. R. SUBRAMANIAN, Synthesis 1982, 85.

112) C. KRÜGER und Y. H. TSAY, Cryst. Struct. Comm. 5, 215 (1976).

113) M. R. CHURCHILL, H. J. WASSERMANN, H. W. TURNER und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 104, 1710 (1982).

114) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 864.

115) S. J. McLAIN, C. D. WOOD und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 99, 3519 (1977).

116) R. J. McKINNEY, D. L. THORN, R. HOFFMANN und A. STOCKIS, J. Am. Chem. Soc. 103, 2595 (1981).

117) S. J. McLAIN und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 100, 1315 (1978).

118) G. SMITH, S. J. McLAIN und R. R. SCHROCK, J. Organomet. Chem. 202, 269 (1980).

119) K. B. BECKER, Helv. Chim. Acta 60, 68 (1977).

120) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 11, 87 (1973).

121) R. L. PRUETT, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).

122) T. C. FLOOD, F. J. DISANTI und D. L. MILES, Inorg. Chem. 15, 1910 (1976).

123) J. Y. MEROUR, C. CHARRIER, J. BENAIM, J. L. ROUSTAN und D. COMMEREUC, J. Organomet. Chem. 39, 321 (1972).

124) J. X. McDERMOTT und G. M. WITHESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6521 (1976).

125) P. FOLEY, R. DiCOSIMO und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 102, 6713 (1980).

126) R. DiCOSIMO, S. S. MOORE, A. F. SOWINSKI und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 104, 124 (1982).

127) S. J. McLAIN, J. SANCHO und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 5451 (1979).

128) J. A. OSBORN, persönl. Mitteilung.

129) Mass spectra Library of the National Institute of Health, Finnigan-MAT, Bremen 1982.

130) E. LINDNER und A. BRÖSAMLE, Chem. Ber. 117, 2730 (1984).

131) L. J. TODD und J. R. WILKINSON, J. Organomet. Chem. 216, 393 (1981).

132) E. LINDNER, E. SCHAUSS, W. HILLER und R. FAWZI, Angew. Chem. 96, 727 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, (1984).

133) C. D. BEARD, K. BAUM und V. GRAKAUSKAS, J. Org. Chem. 38, 3673 (1973).

134) H. L. KRAUSS, Nachr. Chem. Tech. Lab. 16, 260 (1968).

135) G. JANDER und E. BLASIUS, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, 9. Aufl., S. 406, S. Hirzel, Stuttgart 1973.

136) G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart 1981.

137) Y.-S. CHEN und J. E. ELLIS, J. Am. Chem. Soc. 104, 1141 (1982).

138) H. A. STAAB, H. MACK und A. NISSEN, Chem. Ber. 105, 2310 (1972).

139) T. J. BROCKSOM, N. PETRAGNANI, R. RODRIGUES und H. La SCALA TEIXEIRA, Synthesis, Commun. 1975, 396.

140) W. REPPE, Liebigs Ann. Chem. 596, 141 (1955).

141) U.-J. ZAHORSKY und H. MUSSO, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1777.

142) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 1230; 1956, 869.

143) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

144) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

145) G. BRUNISHOLZ und J. MICHOT, Helv. Chim. Acta 37, 598 (1954).

146) B. T. BUZZI, P. R. OLIVATO, R. RITTNER, C. TRUFEN, H. VIERTLER und B. WLADISLAW, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1975, 1294.

147) A. G. GINZBURG, L. A. FEDEROV, P. V. PETROVSKII, E. F. FEDIN, E. F. FEDIN, V. N. SETKINA und D. N. KURSANOV, J. Organomet. Chem. 73, 77 (1974).

148) Structure Determination Package (SDP) von B. A. FRENZ & Ass., Inc., College Station, Texas, USA, und Enraf-Nonius, Delft, Holland.

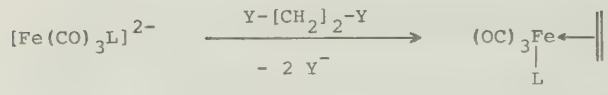
149) MULTAN 82, P. MAIN et al., Department of Physics, University of York, York, England.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Im Reaktionsablauf übergangsmetallinduzierter, organischer Synthesen spielen metallacyclische Zwischenstufen häufig eine entscheidende Rolle. Eine Reihe von Arbeitsgruppen hat sich in den letzten Jahren mit der Erzeugung von Modellsubstanzen befaßt und Eigenschaften sowie Reaktivität solcher Intermediate studiert. Bei der Pentacarbonyleisen-katalysierten Olefin-Carbonylierung treten ebenfalls ferracyclische Zwischenstufen auf, die sich bisher nur mit stabilisierenden Substituenten nachweisen und charakterisieren ließen. Zwei in diesem Zusammenhang wichtige Stammverbindungen, nämlich $(\eta^2\text{-}C_2H_4)Fe(CO)_4$ und Tetracarbonylferracyclopentan waren bisher nur unter erschwerten Umständen zugänglich bzw. überhaupt nicht bekannt. Im Gegensatz dazu wurde über die perfluorierte Spezies $(OC)_4\overline{FeCF_2CF_2CF_2CF_2}$ schon vor mehr als 20 Jahren berichtet. Die in unserer Arbeitsgruppe entwickelte nukleophile Eliminierungs-Cycloaddition an α,ω-Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonaten) erwies sich nun auch als eine erfolgreiche Methode für den Zugang unsubstituierter Ferracycloalkane.

So erhält man auf relativ einfachem Wege in sehr guten Ausbeuten $(\eta^2\text{-}C_2H_4)Fe(CO)_4$, das sich ohne größere Reinigungsprozesse durch Umsetzung von Ethan-1,2-diyl-bis(trifluormethansulfonat) mit $[Fe(CO)_4]^{2-}$ bei -50 °C aus Dimethylether gewinnen läßt. Von dem stabileren PPh_3-substituierten Vertreter, der in entsprechender Weise durch Verwendung von

$[Fe(CO)_3PPh_3']^{2-}$ und Ether als Solvens erhalten wird, konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

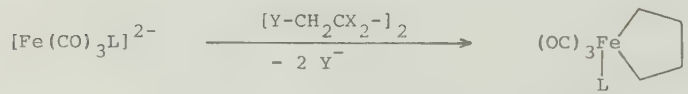


(1)

$Y = CF_3SO_2O$ $L = CO, PPh_3, P(OCH_3)_3$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Z = 8 und facialer Anordnung der CO-Liganden sowie äquatorialer Position von Ethen.

Das seit vielen Jahren gesuchte, farblose, flüchtige, thermodynamisch extrem instabile Tetracarbonylferracyclopentan bildet sich bei der Einwirkung von $[Fe(CO)_4]^{2-}$ auf $[F_3CSO_2OCH_2CH_2-]_2$ in Dimethylether bei -50 °C.



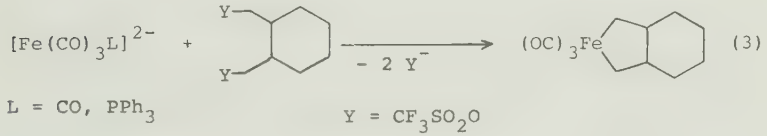
(2)

$L = CO, PPh_3, P(OCH_3)_3$; $Y = CF_3SO_2O$; $X = H, D, CH_3$

Auch hier erwies sich eine Stabilisierung durch Einbau eines PPh_3-Liganden als erfolgreich. Das aus Ether gewonnene $(OC)_3PPh_3\overline{FeCH_2CH_2CH_2CH_2}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Z = 2. Die CO-Liganden sind meridional angeordnet, das Cyclopentan-Gerüst besitzt Twist-Konformation, in der die β-C-Atome fehlgeordnet sind. Daraus resul-

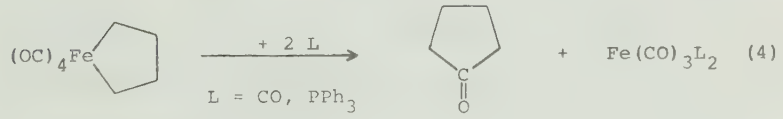
tieren im Kristall in statistischer Verteilung auftretende, enantiomere Molekülformen. Eine vollständige Zuordnung der $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Signale der Ferracyclopentane gelingt durch Deuterierung der β-Positionen.

Zum Studium der Stereochemie von Ringschlußreaktionen metallacyclischer Systeme wurden in der Vergangenheit einige bicyclische Heteroaliphaten erzeugt. Durch die Anwendung der Methode der nukleophilen Eliminierungs-Cycloaddition gelang es gezielt cis-konfigurierte Ferrahydrindane darzustellen.



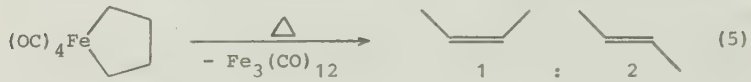
(3)

Bei Anwesenheit von Kohlenmonoxid oder PPh_3 wird die thermodynamische Stabilität von Tetracarbonylferracyclopentan erhöht. Erst bei 20 °C beobachtet man die Abspaltung von Cyclopentanon. Der Nachweis dieser Verbindung stellt einen indirekten Beweis für das Auftreten von Ferracyclopentan und dem bisher noch nicht gefaßten Ferracyclohexanon als reaktive Zwischenstufe bei der Olefin-Carbonylierung dar.



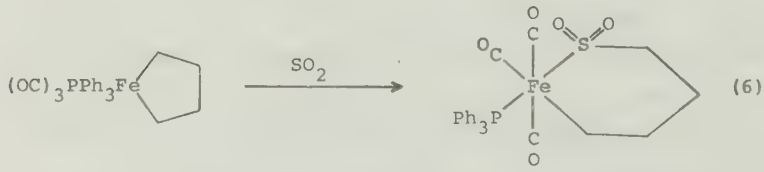
(4)

Der thermische Abbau von Tetracarbonylferracyclopentan konnte aufgeklärt werden. Neben $Fe_3(CO)_{12}$ entstehen cis- und trans-Buten im Verhältnis 1 : 2. Eingeleitet durch eine β-H-Übertragung erfolgt der Zerfall entweder über eine Ringverengungsreaktion oder allylische Zwischenstufe und nachfolgender reduktiver Eliminierung des organischen Substrats.



(5)

Während sich $(OC)_4Fe\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$ gegenüber flüssigem Schwefeldioxid resistent verhält, wird in die zum Phosphor trans-ständige Fe-C-Bindung von $(OC)_3PPh_3Fe\overline{CH_2CH_2CH_2CH_2}$ SO_2 eingeschoben.



(6)

Die Struktur ergibt sich aus IR- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

In einem abschließenden Kapitel wird ausführlich über die Synthese bislang unbekannter, cyclischer und kettenförmiger Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonate) berichtet. Man erhält sie aus den entsprechenden Diolen und $(CF_3SO_2)_2O$ bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pyridin.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich

an der Universität des Saarlandes:

E. Blasius - H. D. Breuer - G. Dahmen - H. Dürr - H. Engelhardt -

I. Halasz - H.-D. Hardt - L. Heck - U. Kreibig - H. Moesta -

E. Saar - K. Schank - H.-J. Schneider - G. Schwitzgebel -

F. Seel - H.-G. Unruh - H. Wagner - W. Walisch - K. Ziegler.

an der Universität Tübingen:

E. Bayer - G. Gauglitz - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -

M. Hanack - V. Hoffmann - G. Jung - S. Kemmler-Sack - U. Kunze -

E. Lindner - I.-P. Lorenz - H. Oberhammer - D. Oelkrug -

G. Pausewang - A. Rieker - W. Rundel - J. Strähle - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Eckard Schauß

23. Juni 1954	geboren in Saarbrücken Eltern: Walter Schauß, Glasermeister Hedwig Schauß, geb. Vogt
1961 - 1965	Knappenroth-Volksschule in Saarbrücken
Sept. 1965	Besuch des humanistischen Ludwigsgymnasiums in Saarbrücken Reifezeugnis vom 15. Mai 1973
Juli 1973 - Sept. 1974	Wehrdienst in Koblenz
WS 1974/75	Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität des Saarlandes
31. März 1977	Diplom-Vorprüfung
SS 1977	Fortsetzung des Studiums an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Dez. 1980	Diplom-Hauptexamen
Febr. 1981 - Juli 1981	Diplomarbeit über das Thema: "Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Tetracarbonylferracyclopentan"
Sept. 1981 - Aug. 1984	Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Insitut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen: "Gezielte Darstellung und Strukturuntersuchungen von Ferracyclopropanen und -pentanen als reaktive Zwischenstufen in der organischen Synthese"
seit Jan. 1983	Wissenschaftlicher Angestellter und Assistent im anorg.-chem. Praktikum für Fortgeschrittene